



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Físicas

Unidad de Posgrado

Interacción de nanoestructuras de magnetita con arsénico, implicaciones en las propiedades físicas

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Física con
mención en Física del Estado Sólido

AUTOR

Mirian Esther MEJÍA SANTILLÁN

ASESOR

Dr. Jorge Aurelio BRAVO CABREJOS

Lima, Perú

2018



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Mejía, M. (2018). *Interacción de nanoestructuras de magnetita con arsénico, implicaciones en las propiedades físicas*. [Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, Decana de América)
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Vicedecanato de Investigación y Posgrado

UNIDAD DE POSGRADO

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE
MAGÍSTER EN FÍSICA CON MENCIÓN EN FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

A los quince días del mes de noviembre del año dos mil dieciocho, siendo las once de la mañana, se reunió el Jurado Examinador, en el auditorio 304 de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, presidido por el señor Dr. Peña Rodríguez Víctor como presidente, y con la asistencia de los siguientes miembros del Jurado Examinador:

Dr. Peña Rodríguez Víctor	(Presidente)
Dr. Torres Tapia Eusebio	(Miembro integrante)
Dr. Rojas Ayala Chachi	(Miembro integrante)
Dra. Flores Del Pino Lisveth Vilma	(Miembro integrante)
Mg. Flores Santibáñez, Jesús Walter	(Suplente)
Dr. Bravo Cabrejos Jorge Aurelio	(Asesor)

Para la sustentación oral y pública del trabajo de Tesis para optar el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido, de la bachiller **Mirian Esther Mejía Santillán** con código N° 02137004.

Después de darse lectura al expediente de Grado en el que consta haberse cumplido con todas las disposiciones reglamentarias, los señores Miembros del Jurado Examinador, atendieron a la exposición de la Tesis titulada:

"Interacción de Nanoestructuras de Magnetita con Arsénico, Implicaciones en las Propiedades Físicas",

Y formuladas las preguntas, éstas fueron absueltas por el graduando.

Acto seguido, en privado, el Jurado Examinador procedió a la calificación. El Presidente determinó el promedio de la calificación, obteniendo como resultado de:

EXCELENTE (10) DIECINUEVE

A continuación el Presidente del Jurado Examinador recomienda que la Facultad de Ciencias Físicas proponga que se le otorgue el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido, a la bachiller **Mirian Esther Mejía Santillán**.

Siendo las 13:15 hs, se levantó la sesión; recibiendo el graduando las felicitaciones de los señores Miembros del Jurado Examinador y público asistente.

Los Miembros del Jurado Examinador suscriben el Acta de sustentación de tesis en Lima, a los 15 días del mes de noviembre del año dos mil dieciocho.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, Decana de América)
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIDAD DE POSGRADO

Lima, 15 de noviembre de 2018

... Acta de sustentación de Tesis del Bach. José Alberto Castañeda Via....

Dr. Peña Rodríguez Víctor
Presidente

Dr. Torres Tapia Eusebio
Miembro integrante

Dr. Rojas Ayala Chachi
Miembro integrante

Dra. Flores Del Pino Lisveth Vilma
Miembro integrante

Mg. Flores Santibáñez, Jesús Walter
Miembro integrante (suplente)

Dr. Bravo Cabrejos Jorge Aurelio
Asesor

Dedicado:

A mis queridos Padres por su apoyo incondicional, a mis hermanas y a mis hermosas sobrinitas por los momentos de alegría y cariño.

“Hay, en verdad, dos cosas diferentes: saber y creer que se sabe. La ciencia consiste en saber; en creer que se sabe está la ignorancia”

Hipócrates

AGRADECIMIENTO

Mi más sincero agradecimientos a las siguientes personas por el apoyo, colaboración y gran ayuda prestada para la realización del presente y modesto trabajo de tesis.

A mi asesor Dr. Jorge A. Bravo Cabrejos cuyos méritos académicos, su larga experiencia y enseñanzas me guiaron a concluir este trabajo de investigación. Así como por la paciencia brindada durante la realización de la misma.

A mi co-asesor Dr. Arturo Martínez Enríquez con quien siempre estaré en deuda, por su confianza depositada en mí, al proponerme este interesante y bonito tema de investigación y sobre todo por haberme facilitado la estancia en el Centro de Investigación de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) – Unidad Saltillo, Coahuila - México para hacer posible la realización del presente trabajo de tesis.

A la Dra. Margarita Sánchez, investigadora del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMA) – México, por la colaboración en la toma de medidas de Potencial Zeta.

Deseo asimismo expresar mi gratitud a mi amiga y extraordinaria persona Nicolaza Pariona por compartir sus conocimientos en todo momento que haya necesitado. Y a mis compañer@s y amig@s del Laboratorio de Análisis de Suelos: Yezeña Huaypar, Alejandro Trujillo y María Luisa Cerón por su amistad y apoyo recibido. También a todas las generosas personas que conocí durante la realización del desarrollo de la tesis.

A los doctores Eusebio Torres Tapia y Ángel Bustamante Domínguez por su gentil colaboración y sus consejos académicos.

ÍNDICE

RESUMEN	vii
ABSTRACT	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tablas	xiii
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II ANTECEDENTES	
2.1 Química y toxicidad del arsénico	4
2.1.1 Arsénico en agua y suelos del mundo	6
2.1.2 Adsorción de arsénico por nanopartículas magnéticas	8
2.2 Síntesis de nanopartículas oxi u oxi-hidróxido de hierro a partir de una solución acuosa	9
CAPÍTULO III ALCANCES SOBRE MAGNETISMO EN SÓLIDOS	
3. Tipos de interacciones magnéticas	11
3.1 Interacción dipolar magnética	11
3.2 Interacción de Intercambio	11
3.2.1 Interacción de intercambio directo	12
3.2.2 Interacción de intercambio indirecto	13
3.3 Estructura de la magnetita (Fe_3O_4)	16
3.4 Estructura de la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	18
3.5 Magnetismo de la maghemita	20
3.6 Características especiales de nanopartículas magnéticas	23
3.6.1 Efecto de tamaño finito	25
3.6.2 Efecto de superficie	27

CAPÍTULO IV METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS FÍSICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACIÓN

4.1 Parte experimental	29
4.1.1 Síntesis de magnetita como material precursor	29
4.1.2 Nanopartículas de magnetita por oxidación parcial – método hidrofílico	29
4.1.3 Síntesis de nanopartículas de maghemita	31
4.2 Caracterización	32
4.2.1 Microscopía electrónica de transmisión	32
4.2.2 Difractometría de rayos X	32
4.2.3 Espectroscopía Raman	33
4.2.4 Espectroscopía Mössbauer	35
4.2.5 Magnetometría	36
4.2.6 Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva	36
4.2.7 Potencial Zeta	36
4.2.7.1 Factores que afectan el potencial zeta	38
4.2.7.2 Efectos Electrocinéticos	39
4.2.7.3 Electroforesis	40
4.2.7.4 Características superficiales de los óxidos de cationes metálicos	40

CAPÍTULO V ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

5.1 Microscopía electrónica de transmisión	42
5.2 Difractometría de rayos X	45
5.3 Espectroscopía Raman	50
5.4 Espectroscopía Mössbauer	52
5.5 Magnetometría - Propiedades magnéticas	65
5.6 Cinética de las propiedades magnéticas durante la síntesis de NPs de magnetita	67

5.7	La cinética de adsorción de arsénico sobre las NPs de magnetita y maghemita	69
5.7.1	Prueba de adsorción por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP)	69
5.7.2	Isotermas de adsorción	71
5.8	Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva	72
5.9	Potencial Zeta	74

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1	Conclusiones	75
6.2	Perspectivas	78

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEXO 1

Algunos resultados de refinamiento Rietveld	86
---	----

ANEXO 2

Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano	87
---	----

ANEXO 3

Participación de eventos nacionales e internacionales	89
---	----

ANEXO 4

Publicación 2018	90
------------------	----

RESUMEN

En el presente trabajo, adsorbentes magnéticos de nanopartículas de óxidos de hierro como magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fueron sintetizados y usados en la remoción de arsénico As (V) en agua. Estas nanopartículas de óxidos de hierro son materiales excepcionales debido a su buena capacidad de adsorción y a sus propiedades magnéticas. El objetivo del estudio fue investigar la idoneidad de las nanopartículas de Fe_3O_4 para la adsorción de As (V) y comparar sus propiedades físicas, potencial y eficiencia con respecto a las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Las nanopartículas magnéticas fueron obtenidas a través de métodos químicos en solución acuosa, oxidación parcial activada térmicamente y transformaciones de fase sólida de partículas en suspensión. Las partículas obtenidas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, espectroscopia Mössbauer, microscopia electrónica de barrido y por espectroscopia Raman. También se realizaron medidas magnéticas y medidas de potencial Zeta. Las propiedades morfológicas y físicas de las partículas fueron correlacionadas con sus propiedades de adsorción en agua con respecto al arsénico (V). La capacidad de adsorción de los óxidos de hierro obtenidos incrementa al cambiar la fase cristalina involucrada, e.d., en la transformación de magnetita a maghemita. Para probar la viabilidad de la remoción de arsénico, se utilizó 0,05 g de nanopartículas en 50 mL de solución de arsénico a una concentración de 100 ppb. Las nanopartículas estuvieron en contacto con la solución por 1 min, 5 min, 30 min, 90 min y 300 min. Se encontró que las nanopartículas de maghemita pueden disminuir el contenido de arsénico en el agua de manera eficiente, por debajo del límite establecido por el Organismo Mundial de Salud de 10 ppb. Por lo tanto, estos resultados sugieren que el uso de estas nanopartículas magnéticas podría ser un proceso viable de remoción de arsénico de agua potable.

La tecnología de remediación tradicional confía grandemente en la adsorción para la remoción de arsénico del agua usando materiales como óxidos de hierro, alúmina activada, carbón activado, sílice, membranas adsorbentes, etc. Estos métodos pueden ser complejos, costosos, poco eficientes y producir una gran cantidad de desperdicios. Por lo tanto, es necesario desarrollar un método de eliminación de arsénico económicamente factible y altamente eficiente. Debido a su bajo costo y alta afinidad

por diferentes especies de arsénico, los óxidos de hierro se han utilizado ampliamente para la eliminación de arsénico con resultados exitosos. Durante las últimas décadas, debido a la emergencia de una nueva generación de tecnología de materiales de alto nivel, el número de investigaciones involucradas envueltas en nanomateriales se ha incrementado exponencialmente. Esto es debido a sus nobles propiedades físico-químicas, las cuales difieren entre sí según sea como átomos aislados o como fase bulk. Las nanopartículas magnéticas que han estado bajo investigaciones por décadas y que son de gran interés científico en un amplio rango de disciplinas son la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), las cuales son consideradas como importantes minerales para muchos campos de estudio.

Su uso se ha ampliado en gran medida en procesos industriales como fluidos magnéticos, catálisis, biomedicina, biotecnología, imagen magnética resonante, almacenamiento de data y remediación medioambiental. Estas nanopartículas pueden ser ampliamente utilizadas en el tratamiento de aguas como adsorbentes efectivos de muchos contaminantes, para luego ser fácilmente separados del agua usando un campo magnético externo, facilitando la reducción de muchos contaminantes encontrados en aguas subterráneas. Sin embargo, faltan estudios que relacionen una caracterización completa de las fases cristalinas de estas fases de óxido de hierro involucradas con las propiedades de adsorción de arsénico.

ABSTRACT

We study magnetic adsorbents of iron oxide nanoparticles such as magnetite (Fe_3O_4) and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), which were synthesized and used in the removal of As (V) from water. These nanoparticles are exceptional materials due to their good adsorption capacity and their magnetic properties. We aim to investigate the suitability of the Fe_3O_4 nanoparticles for the adsorption of As (V) and to compare their physical properties, potential and efficiency with respect to the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles.

The magnetic nanoparticles were obtained by using as follows: chemical methods in aqueous solution thermally activated partial oxidation and solid phase transformations of suspended particles. Afterwards, the nanoparticles were characterized by X-ray diffractometry, X-ray fluorescence, Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. Magnetic and Zeta potential measurements were also made. Likewise, the morphological and physical properties of the nanoparticles were correlated with their adsorption properties for arsenic removal from water.

The adsorption capacity of the obtained iron oxides is increased by changing the respective crystalline phase, e.g., the transformation of magnetite into maghemite. To test the viability of arsenic removal, 0,05 g of nanoparticles were used in 50 mL of an arsenic solution having a concentration of 100 ppb. The nanoparticles were immersed into the solution for 1 min, 5 min, 30 min, 90 min and 300 min. For the maghemite nanoparticles, we observed that the removal treatment reduced the arsenic concentration to less than 10 ppb, what occurred within the first few minutes. These results suggest that the use of these nanoparticles could be part of a feasible process of removing arsenic from drinking water. Specifically, we find out that the maghemite nanoparticles can efficiently decrease the arsenic levels in water, e.g., from 100 ppb to below 10 ppb, which is the limit value established by the World Health Organization.

Finally, due to its low cost and high affinity for different species of arsenic, iron oxides have been widely and successfully used for arsenic removal, becoming an alternative to traditional remediation technology for environmental protection. Currently, in the literature there is a lack of studies linking a complete characterization of the crystalline phases of the aforementioned iron oxide phases with the arsenic adsorption properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estas fotos muestran las afecciones producidas por la toxicidad del arsénico.

Figura 2. Mapa mundial mostrando áreas con altas concentraciones de arsénico, que están generalmente asociadas con áreas hidrotermales, actividad minera o contaminación acuífera.

Figura 3. Mecanismo propuesto para dar cuenta de la interacción indirecta en sólidos iónicos. Los electrones intercambiables están encerrados en círculos y rectángulos.

Figura 4. Espectro Mössbauer típico de la magnetita a TA con un sexteto externo de Fe^{3+} y un sexteto interno de $\text{Fe}^{2.5+}$.

Figura 5. Espectro por debajo de la transición de Verwey: a) espectro de una magnetita estequiométrica a 100 K con líneas visibles de Fe^{2+} (indicado por flechas), y b) espectro de una magnetita no estequiométrica $\text{Fe}_{2.944}\text{O}_4$ a 100 K con los dos típicos sextetos de Fe^{3+} y $\text{Fe}^{2.5+}$.

Figura 6a. Muestra el empaquetamiento cristalino en la estructura de maghemita; vista desde el plano (100), los círculos sombreados representan los cationes de Fe y los círculos blancos los átomos de oxígenos.

Figura 6b. Muestra la representación esquemática de los sitios no equivalentes de los cationes de Fe de la maghemita.

Figura 7. Se muestra los efectos de tamaño de finito y efecto de superficie.

Figura 8 a. Muestra el momento en que la solución comienza a ponerse viscosa.

Figura 8 b. Muestra el resultado final de la síntesis.

Figura 9 a, b y c La muestra durante el proceso de enfriamiento, lavado y bajo la acción de 5kOe.

Figura 10. Representación esquemática del potencial zeta.

Figura 11. Imagen de microscopia electrónica de transmisión (TEM) de la muestra de magnetita. En el inserto se muestra el patrón de difracción de electrones.

Figura 12a. Imagen de microscopia electrónica de transmisión (MET) correspondiente a NPsTT 30 min de maghemita. En el inserto se muestra el patrón de difracción de electrones.

Figura 12b. Muestra los resultados a detalle de una partícula monocristalina de una partícula de maghemita NPsTT 30 min

Figura 13. Difractograma de la muestra NPsI.

Figura 14. Difractograma de la muestra NPs, los picos de difracción están asignados a sus respectivos planos cristalográficos (hkl).

Figura 15. Difractogramas de las muestras NPsTT a diferentes tiempos de tratamiento térmico. A cada pico de difracción se le ha asignado su respectivo plano cristalográfico (hkl).

Figura 16. Muestra los espectros Raman y su deconvolución de las muestras NPs de magnetita y maghemita (NPsTT 30 min).

Figura 17. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra NPsI.

Figura 18. Muestra el espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra NPs.

Figuras 19 a y d. Muestran los espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras NPsTT.

Figura 20. Comportamiento de los valores de los parámetros hiperfinos de las SMPsTT.

Figura 21. Correlación lineal del campo hiperfino (B_{hf}) vs el corrimiento isomérico (δ).

Figura 22. Medidas de magnetización de la muestra NPs de magnetita y las muestras NPsTT con campo aplicado de 15 kOe y 1 kOe.

Figura 23. Medidas de la magnetización de saturación en función del tiempo para la muestra de magnetita durante el proceso de la síntesis.

Figura 24. Medidas del campo coercitivo en función del tiempo para la muestra de magnetita durante el proceso de la síntesis.

Figura 25. Comparación de la cinética de absorción entre las NPs de maghemita y magnetita tratada térmicamente a 30 min.

Figura 26. Respuesta de la eficiencia de adsorción de As (V) de cada una de las NPs de maghemitas.

Figura 27. Capacidad de captación de las partículas de magnetita (NPsTT 30 min).

Figura 28. Espectros característicos de FRX -ED de las muestras de NPs de magnetita y NPsTT de maghemita.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros hiperfinos representativos de la magnetita.

Tabla 2. Influencia de la forma de las nanopartículas de hierro sobre la coercitividad.

Tabla 3. Muestra la descripción de las respectivas rotulaciones de las muestras sintetizadas.

Tabla 4. Comparación de valores de capacidad máxima de adsorción de nanomaghemita a diferentes tamaños nanométricos.

Tabla 5. Valores de las distancias interplanares (d) para los diferentes planos cristalográficos y las posiciones angulares ($2\theta^0$) de cada pico de difracción de las muestras NPs y NPsTT.

Tabla 6. Valores de las posiciones angulares ($2\theta^\circ$), tamaño de cristalitos (τ) y parámetro de red (a), para cada una de las muestras NPs y NPsTT.

Tabla 7. Parámetros hiperfinos Mössbauer de la muestra NPsI.

Tabla 8. Parámetros hiperfinos Mössbauer de la muestra NPs medida a temperatura ambiente.

Tabla 9. Parámetros hiperfinos Mössbauer de las muestras NPsTT a diferentes tiempos de tratamiento térmico, medidas a temperatura ambiente.

Tabla 10. Campo magnético hiperfino (B_{hf}), área porcentual en cada pico de probabilidad (A), espesor de la región superficial (Δr).

Tabla 11. Muestra los valores de campo coercitivo (H_c), magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) de las muestras sintetizadas. La razón de M_r/M_s mayores de 0,1 es un indicativo del comportamiento de materiales ferromagnético.

Tabla 12. Resultados de las mediciones de potencial zeta (Pz), conductividad y viscosidad.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El elemento químico arsénico ($Z=33$, $A=74,92$) tiene diversos comportamientos químicos en el entorno ambiental. Este elemento químico tiene la habilidad de variar su estado de oxidación y su configuración de ligadura; su comportamiento es consecuencia de la configuración electrónica de sus orbitales de valencia, con capas parcialmente llenas capaces de donar electrones y solapar ligandos covalentes. En compuestos naturales el arsénico se vincula con el oxígeno y el sulfuro, generando una variedad de especies acuosas y minerales. La agilidad química del arsénico ayuda a explicar sus contradictorias acciones como agente tóxico y curativo, y algunas veces su comportamiento evasivo en el medioambiente.

En los últimos años, se ha reconocido que la contaminación por arsénico en abastecimientos de aguas subterráneas usadas para beber e irrigación está incrementando problemas masivos de salud pública. Casos con largos tiempos de exposición a bajas concentraciones de arsénico diluido es un problema bastante serio que afecta a millones de personas de algunos países pobres del mundo, conllevando al Organismo Mundial de la Salud (OMS) a describir esto como “el más grande veneno masivo en la historia del mundo” [1]. El extensivo envenenamiento por arsénico (arsenicosis) ha sido reportado en Argentina, Chile, México, China, Tailandia y Taiwán. De acuerdo a las normas del OMS y la Agencia de Protección Medioambiental de E.U.A. el estándar del contenido de arsénico en agua para beber debe ser de $10 \mu\text{g/L}$ (10 ppb). A escala mundial se ha estimado que más de 137 millones de personas en más de 70 países del mundo son afectadas por arsénico del agua que beben. Así mismo, existiendo en nuestro país niveles preocupantes de arsénico en el agua potable, en los últimos años se han recibido muchas denuncias porque los niveles de arsénico en el agua potable de ciudades como Tacna, Arequipa y Tarma superan los valores establecidos en nuestra normativa vigente [2]. Además, grandes niveles de arsénico

se han encontrado localmente en agua, suelo y sedimentos donde el arsénico está asociado con la minería, fundiciones y otras actividades industriales, o con sistemas geotermiales, que pueden dramáticamente incrementar las concentraciones en factores de 100 a 1000. La remoción por la acumulación de arsénico desafortunadamente no es fácil y puede pasar fácilmente a través de las cadenas de alimentos y el agua potable. Hoy en día, los métodos de oxidación, co-precipitación, adsorción, separación de membranas y remoción biológica han sido las principales tecnologías de remediación para la contaminación por arsénico en el agua. Entre ellos, el método de adsorción es uno de más ampliamente investigados. Las capacidades de adsorción y los costos relativamente bajos de las partículas de óxidos o hidróxidos de hierro y sus modificaciones, los han convertido en los adsorbentes más empleados para la descontaminación de arsénico. Sus tamaños nanométricos presentan mayor área superficial favoreciendo su potencial de adsorción. Sin embargo, la separación o recuperación de estos adsorbentes para evitar una contaminación secundaria es un problema desafiante. En este trabajo investigamos la viabilidad de las nanopartículas magnéticas de magnetita y maghemita; que se pueden obtener de forma conveniente a través del método químico en solución acuosa y tratamiento térmico, para la remoción de As (V) en agua. También se presenta la caracterización de las nanopartículas con diversas técnicas para obtener la composición, tamaño y forma de las partículas con sus respectivas propiedades. La recuperación de estos adsorbentes saturados se ve facilitada por su respuesta favorable a un campo magnético externo, previniendo así una contaminación secundaria en la eliminación del As (V). El estudio de las posibles modificaciones de las propiedades físicas de estos adsorbentes magnéticos como remediadores ambientales es también interés de esta investigación.

Este trabajo ha sido desarrollado en cinco capítulos. Empezando con un primer capítulo que describe la motivación del trabajo en la cual las partículas magnéticas a nanoescala constituyen un significativo campo de investigación en su uso para remediación de aguas contaminadas con arsénico. En el segundo capítulo se presenta los antecedentes, temas relacionados a la presencia del As en el medio ambiente y la síntesis de oxi u oxi-hidróxido de óxidos de hierro. En el capítulo tres se estudia los alcances de magnetismo en sólidos, tipos de interacciones magnéticas y algunas características especiales de las nanopartículas, importantes para la interpretación del presente trabajo. La metodología experimental desarrollada en este trabajo y los fundamentos teóricos de las técnicas utilizadas para la caracterización de las partículas se describen en el capítulo cuatro; en este capítulo se

detallan los procedimientos preliminares a los que han sido sometidas las muestras y las técnicas de preparación de las muestras para los análisis respectivos. Así también, se trata la prueba de adsorción por plasma inductivamente acoplado (ICP). En el capítulo cinco se discuten y analizan los resultados obtenidos por las técnicas analíticas utilizadas. Aquí, se presentan los difractogramas obtenidos por DRX, los espectros Mössbauer obtenidos a TA, las microfotografías de MET, los espectros por FRX, así como las respectivas medidas magnéticas y medidas de potencial Zeta. De los análisis realizados en el capítulo cinco, se exponen las conclusiones y algunas perspectivas que surgen del presente trabajo, que se espera sean de utilidad para otros trabajos similares.

Adicionalmente, este trabajo contiene un anexo que contempla la versión digital disponible del “Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano” y las Normas Legales 2015 en Perú, que modifican los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua y establecen disposiciones complementarias para su aplicación.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1 QUÍMICA Y TOXICIDAD DEL ARSÉNICO

El arsénico (As) es el elemento número 47 en abundancia entre los 88 elementos naturales. El arsénico es un metaloide o semiconductor inorgánico con $Z=33$, $A=74,92$, de estructura electrónica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$ y con sólo un isotopo estable (^{75}As). Este metaloide presenta estados de valencia -3, -1, 0, +3, +5; los tres primeros ocurren raramente, siendo los dos últimos los principales; denominados arsenito As (III) y arseniato As (V).

Es conocido que el arsénico es cancerígeno [1]; las exposiciones por largos periodos pueden causar cáncer al pulmón, riñón, hígado y la piel, así como despigmentación (ver Fig. 1). Generalmente, el envenenamiento crónico puede causar nauseas, sequedad bucal y síntomas gastrointestinales. La presencia del arsénico en el medioambiente es debido a fuentes naturales y antropogénicas; el arsénico está presente en la corteza terrestre ($\approx 1,5$ ppm) y está usualmente asociado con muchos minerales del suelo. Niveles mayores de As se encuentran presentes en agua, suelos y sedimentos cuando el arsénico está asociado a la minería, las industrias metalúrgicas y los herbicidas; que son ejemplos de fuentes antropogénicas, o con sistemas geotermales, que pueden dramáticamente incrementar las concentraciones en factores de 100 a 1000 [1]. La toxicidad del arsénico depende de su especiación y las formas más significativas de exposición natural del arsénico en agua de beber son en sus formas inorgánicas como: arseniato H_2AsO_3 , H_2AsO_3^- y arsenito H_2AsO_4 , $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$ [2]. Las cantidades de cada especie dependen principalmente de las condiciones redox del agua, de los valores de pH de las aguas naturales. La especie arsenito se encuentra en su estado neutro, lo cual dificulta su remoción y la hace más móvil y tóxica,

ya que al ser neutro no se adsorbe en la mayoría de superficies minerales, como si lo hace el arseniato [3, 4, 5]

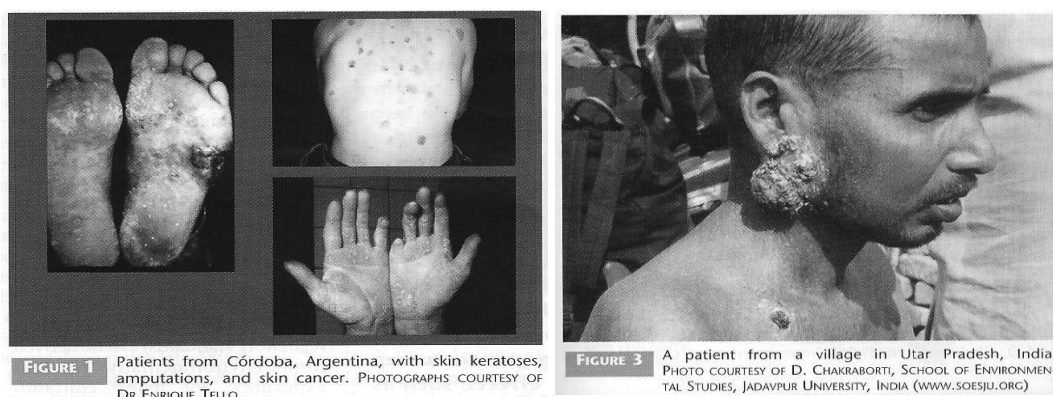


Figura 1. Estas fotos muestran las afecciones producidas por la toxicidad del arsénico (cortesía Elem. Mag. 2, 2006)

El arsénico tiene diversos comportamientos químicos en el entorno natural; tiene la propiedad de cambiar rápidamente su estado de oxidación y su configuración de ligadura. Su comportamiento es una consecuencia de la configuración electrónica de sus orbitales de valencia, con estados parcialmente llenos capaces de donar electrones y superponerse en enlaces covalentes. En compuestos naturales el arsénico se enlaza al oxígeno y al azufre, generando una variedad de especies acuosas y minerales. La afinidad del arsénico a estos dos elementos, constituye la base estructural para muchos compuestos orgánicos y biosintéticos.

La actividad química del arsénico ayuda a explicar su contradictoria función como agente tóxico y curativo, y su comportamiento algunas veces elusivo en el medioambiente. Mientras el arsénico puede combinarse con muchos otros elementos para formar compuestos covalentes, en la naturaleza está comúnmente ligado al oxígeno y al azufre. La propiedad del arsénico para correrse desde un estado electropositivo, tal como oxoaniones, a un estado electronegativo, tal como arseniuros metálicos, es una consecuencia de la ocupancia electrónica de orbitales ligados y no ligados del arsénico .

El arsénico está típicamente presente en aguas naturales a muy bajas concentraciones (micromolar a nanomolar). Su comportamiento de adsorción y desorción sobre superficies minerales juega un rol importante en regular su concentración en aguas subterráneas y aguas superficiales. Las principales formas del arsénico en solución acuosa son oxo-

aniones de arsenito [As(III)], $\text{H}_3\text{As}^{3+}\text{O}_3$ (comúnmente escrito como $\text{As}^{3+}(\text{OH})_3$) con $\text{pH} < 9,2$ y arsenato [As(V)], $\text{H}_3\text{As}^{5+}\text{O}_4$ en rangos de pH de 2 a 12. Uno de los principales procesos que controlan la distribución del arsénico en el agua es su reacción en la interface agua - mineral. Tanto el arsenito como el arsenato son fuertemente dependientes del pH para su afinidad con hidróxidos y oxidróxidos minerales como ferrihidrita y goethita. Las superficies revestidas de estos óxidos de hierro se cree que son importantes sorbentes de arsénico en acuíferos de aguas subterráneas y han sido usadas como tecnología de remediación para la remoción de arsénico. Bajo condiciones exclusivamente oxidantes se establece que el arsenato se une fuertemente a minerales de óxidos de Fe^{3+} como un complejo de esfera interna (superficie química de reacción, como un enlace covalente entre el metal y los iones de oxígeno).

2.1.1 ARSÉNICO EN AGUA Y SUELOS DEL MUNDO

Generalmente el As (V) está presente en aguas superficiales, mientras que el As (III) es más probable encontrarlo en aguas subterráneas anaeróbicas [3]. La presencia del arsénico principalmente en aguas subterráneas, es un problema mundial. La contaminación por arsénico ha sido reportada en USA, China, Chile, Bangladés, Taiwán, México, Argentina, Polonia, Canadá, Hungría, Nueva Zelanda, Japón e India [6-8] y Perú no escapa a este problema. Debido a los efectos toxicológicos del arsénico, el límite aceptable de arsénico en agua para consumo humano es de $10 \mu\text{g/L}$, establecido por autoridades como: la Organización Mundial de la Salud en 1993 [9], la Comisión Europea en el 2003 [10] y la Agencia de Protección Medio Ambiental de los Estados Unidos en el 2001 [11].

La influencia geotermal puede incrementar los niveles de arsénico a $50000 \mu\text{g/L}$. Pero de las fuentes antropogénicas, como la minería y la industria de herbicidas, han reportado contaminación en arsénico en drenajes desde 34000 a $850000 \mu\text{g/L}$ [12].

El alto nivel de arsénico en aguas y suelos es un fenómeno global como se puede ver en la Fig. 2; aquí, tres tipos de perfiles asociados con la alta concentración de arsénico se muestran en el mapa, donde todos los habitantes del mundo se ven afectados. Uno de estos tres perfiles es concerniente a la concentración de arsénico asociado con fuentes geotermales, el segundo perfil está relacionado a las operaciones mineras, donde los relaves mineros son las fuentes de arsénico y la tercera fuente se localiza en ciertos

acuíferos con altas concentraciones de arsénico, que suelen ser usados como reservorios para la agricultura o consumo humano.

En los últimos años, se ha reconocido que la contaminación por arsénico de las fuentes de aguas subterráneas usadas para beber y la irrigación, está generando problemas masivos de salud pública. Largos tiempos de exposición a bajas concentraciones de arsénico diluido, es un problema bastante serio que afecta a millones de personas en el mundo, conllevando a que el Organismo Mundial de Salud (OMS) describa este problema como “el más grande envenenamiento masivo en la historia del mundo”. A escala mundial se ha estimado que más de 137 millones de personas en más de 70 países del mundo son afectadas por arsénico del agua que beben.

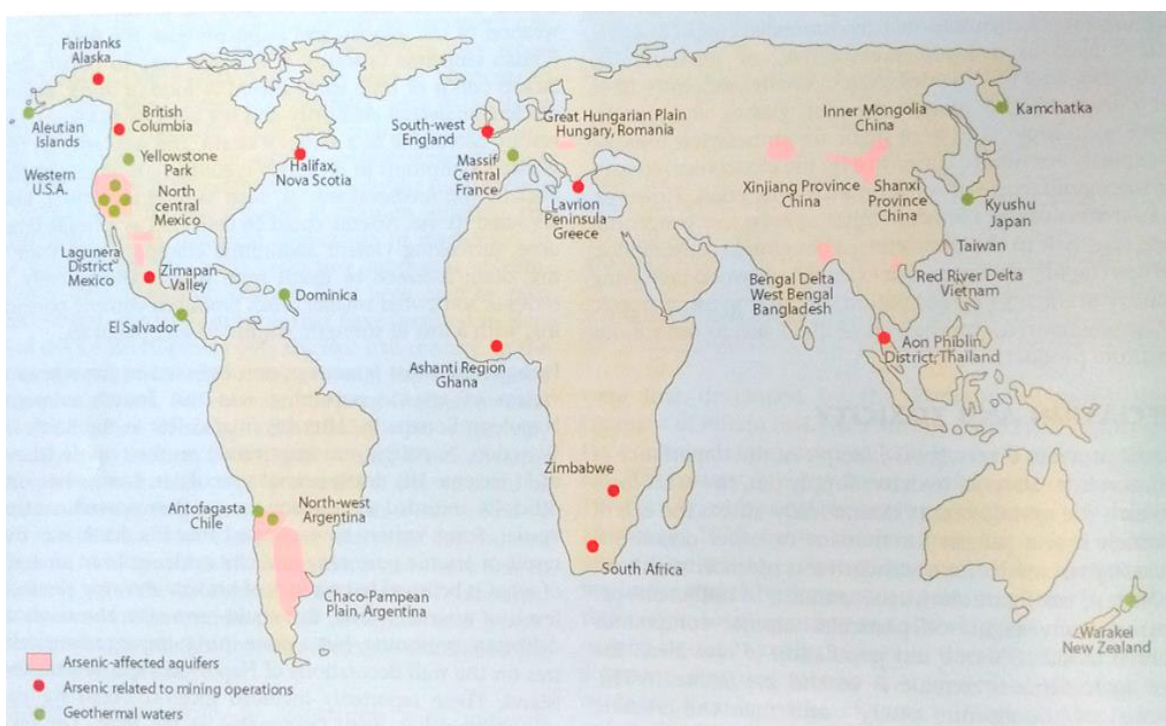


Figura 2. Mapa mundial mostrando áreas con altas concentraciones de arsénico, que están generalmente asociadas con aéreas hidrotermales, actividad minera o contaminación acuífera.

(Cortesía Elem. Magazine. 2, 2006)

2.1.2 ADSORCIÓN DE ARSÉNICO POR NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Las principales técnicas de remoción de arsénico del agua para consumo humano son: oxidación [13,14], precipitación, coprecipitación [15], coagulación [16,17], intercambio iónico [18], y osmosis reversa [19]. Aunque estos métodos han sido ampliamente utilizados, éstos tienen muchas desventajas: costos de operación y tratamiento de desperdicios, alto consumo de reagentes y formación de grandes volúmenes de residuos sólidos. En contraste, los métodos de adsorción son considerados importantes debido a su estabilidad, fácil operación y facilidad de compactación. Adsorbentes convencionales usados en la remoción de arsénico son carbón activado y alúmina activada, suelos y resinas, los cuales pueden estar recubiertos con materiales como óxidos o alúmina [20-24]. La mayor desventaja de estas técnicas es su dificultad de separación (centrifugación o filtración), formación de desperdicios (líquidos y residuos sólidos) y en muchos casos su pobre capacidad de adsorción.

El desarrollo de la nanotecnología a finales del siglo XX ha ampliado la variedad de adsorbentes. La remoción de arsénico por nanopartículas ha mostrados resultados promisorios con nanocristales de dióxido de titanio [25], hierro de valencia cero a nanoescala [26] y partículas modificadas de hierro de valencia cero [27]. Sin embargo, presentan las mismas desventajas que los métodos convencionales. La nueva invención en la nanotecnología de adsorción es el uso de nanopartículas magnéticas como adsorbentes. Descubrimientos recientes, como la remoción de arsénico con nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) es posible y la capacidad de adsorción de As (V) y As (III) se incrementa con nanopartículas de diámetros pequeños (~ 10 nm) [28-30]. El uso de otros tipos de nanopartículas magnéticas, como la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ha sido muy efectiva en la remoción de Cr (VI), y es de esperarse que este tipo de adsorbente pueda igualmente remover el As debido a la similitud entre el As y el Cr.

Las principales ventajas de usar nanopartículas de maghemita como adsorbente son:

1. La capacidad de adsorción de las nanopartículas de maghemita es comparablemente alta debido a su gran área superficial.
2. La simple y rápida separación del metal ligado al adsorbente magnético después de tratar el agua puede lograrse aplicando un campo magnético externo.
3. No se producen contaminantes secundarios.

4. La maghemita está disponible comercialmente y puede ser fácilmente sintetizada con diferentes métodos.

En el presente trabajo los experimentos de adsorción de arsénico As (V) fueron llevados a cabo con nanopartículas magnéticas de óxido de Fe, (sintetizadas por diferentes métodos). Para todas las nanopartículas fueron determinadas sus capacidades de adsorción de As pero sólo se presentará el estudio de las propiedades físicas de aquellas nanopartículas que presentan mayor eficiencia en la adsorción de As.

2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS OXI u OXI-HIDRÓXIDO A PARTIR DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA

En este apartado se describe la síntesis de nanopartículas (NPs) de magnetita con métodos sencillos, rápidos y económicos. Además, se describe el tratamiento térmico de las NPs de magnetita (como material precursor), para alcanzar mayores capacidades de remoción de arsénico. Los métodos químicos en solución acuosa para la preparación de nanopartículas de óxidos de hierro están principalmente divididos en:

- Oxidación parcial activada térmicamente.
- Métodos de precipitación de sales de Fe^{2+} o Fe^{3+} .
- Métodos de co-precipitación de sales de Fe^{3+} junto con iones de Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , etc.
- Transformaciones en fase sólida de partículas en suspensión.

En la síntesis de partículas nanométricas las soluciones precursoras juegan un papel importante en las propiedades físicas y químicas del producto, así como en el proceso que involucra la formación de los coloides en soluciones homogéneas [31]. Dentro de los principales aspectos químicos a considerar en la síntesis son la miscibilidad, la composición y la concentración de todos los solutos; porque en cualquier proceso de precipitación, el tamaño de partícula y producto de una solución homogénea depende de estos factores.

Para la síntesis de óxidos metálicos, se necesitan los precursores químicos que son las sales del metal deseado. Estas sales son reactantes químicos que contienen un catión metálico

(M) y un anión (X) que no sea OH^- ni O^{2-} . En general, las sales metálicas son disueltas y son disociadas en iones que se dispersan en la solución.

La formación de las partículas a partir de una solución acuosa sigue un proceso que comienza desde el momento en que se agregan los precursores al disolvente hasta llegar a la saturación del crecimiento. Este proceso tiene la secuencia que se muestra a continuación [32]:

Solvatación \Rightarrow Hidrólisis \Rightarrow Condensación \Rightarrow Nucleación \Rightarrow Crecimiento

La secuencia no se cumple estrictamente en todas las reacciones ya que sin el cuidado necesario durante la síntesis es posible que se lleve a cabo la nucleación y el crecimiento al mismo tiempo provocando un amplio rango de tamaño de partícula que podría afectar las propiedades físicas y químicas de las NPs.

CAPÍTULO III

ALCANCES SOBRE MAGNETISMO EN SÓLIDOS

3. TIPOS DE INTERACCIONES MAGNÉTICAS

3.1 INTERACCIÓN DIPOLAR MAGNÉTICA

El estudio de los diferentes tipos de interacciones magnéticas es importante porque estas interacciones permiten que los momentos magnéticos en un sólido se “comuniquen” unos con otros y potencialmente produzcan un ordenamiento de largo alcance. Para poder explicar estos tipos de ordenamientos, como el ordenamiento ferromagnético (FM) y el antiferromagnético (AFM), primero se propuso la interacción dipolar magnética entre iones magnéticos. Sin embargo, la energía de interacción de los momentos magnéticos es bastante pequeña ($\sim 10^{-23} \text{ J} \sim 1 \text{ K}$) para poder explicar el ordenamiento magnético de largo alcance, dado que muchos materiales se ordenan a altas temperaturas (algunos alrededor de 1000 K). Sin embargo, este tipo de interacción puede ser muy importante para materiales con ordenamiento magnético a temperaturas del orden de milikelvin.

3.2 INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO

Las interacciones de intercambio no son más que cierto tipo de interacciones electrostáticas entre partículas idénticas, que surgen como consecuencia del principio de exclusión de Pauli. Para explicar el origen de estas interacciones podemos considerar un modelo simple de dos electrones, los cuales tienen coordenadas espaciales \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 respectivamente.

La función de onda para el estado de juntura puede ser escrita como un producto de estados electrónicos simples; sea el primer electrón en un estado $\psi_a(\mathbf{r}_1)$ y el segundo en un estado $\psi_b(\mathbf{r}_2)$, entonces la función de onda de juntura es $\psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2)$. Sin embargo, este producto no obedece la simetría de intercambio; por lo tanto, los únicos estados que están permitidos

al hacer estos productos son los estados de simetría o antisimetría, los cuales se comportan apropiadamente bajo las operaciones de intercambio. Por lo tanto, el estado de juntura o superposición esta caracterizado por la integral de intercambio J definida en el hamiltoniano de Heisemberg. Donde el hamiltoniano puede ser escrito en la forma de un hamiltoniano efectivo \hat{H}

$$\hat{H} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_T) - (E_s - E_T)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1)$$

La ecuación (1) es un operador de spín, donde el primer término representa un término constante de energía; el segundo término es el más interesante porque representa la constante de intercambio o integral de intercambio, que está definida por:

$$J = \frac{E_s - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2) \hat{H} \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2)$$

De esta ecuación (2) se puede observar que el signo de J depende de la distancia y el ángulo de mutuo alineamiento, permitiendo definir el tipo de ordenamiento magnético.

Las interacciones de intercambio se clasifican en:

3.2.1 INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO DIRECTO

Si los electrones de átomos magnéticos vecinos interactúan vía una interacción de intercambio, esto es conocido como interacción directa. Esto es porque la interacción de intercambio se produce directamente sin necesidad de un intermediario, es decir, no existe ningún ion a lo largo del enlace de los iones magnéticos (no hay puente). En este caso, las interacciones entre los iones magnéticos vecinos se dan por la superposición directa de los orbitales electrónicos.

Aunque esta parece ser la ruta más obvia de intercambio, en realidad las situaciones físicas son raramente tan simples. Muy usualmente la interacción directa no puede ser un mecanismo importante en controlar las propiedades magnéticas porque es insuficiente el solapamiento directo entre los orbitales magnéticos vecinos. Como es el caso de los electrones 4f de las tierras raras y en el caso de algunos metales de transición (Fe, Co y Ni) donde a pesar del ligero solapamiento de sus orbitales 3d no es suficiente para justificar sus propiedades magnéticas, debido a que estos materiales son metales; lo cual significa que el

papel de los electrones de conducción no debe ser despreciable. En una correcta descripción es necesario tomar en cuenta el carácter de localizado o de banda de los electrones.

Así, en muchos materiales magnéticos es necesario considerar algún tipo de interacción de intercambio indirecto.

3.2.2 INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO INDIRECTO

Este tipo de interacción está presente en materiales donde existe un ion no magnético a lo largo del enlace de los iones magnéticos (hay un puente). Entre las principales interacciones de intercambio tenemos:

Interacción indirecta en sólidos iónicos - superintercambio: está definida como una interacción de intercambio indirecto entre iones magnéticos no vecinos. La interacción se lleva a cabo mediante un ion no magnético localizado entre los iones magnéticos. Esto surge porque existe una energía cinética aprovechada por el ordenamiento antiferromagnético, el cual puede explicarse con la ayuda de la Fig. 3, la cual muestra dos iones de un metal de transición (iones magnéticos) separados por un ion de oxígeno. Los orbitales electrónicos del ion magnético ubicado al lado derecho del ion oxígeno se superponen con los orbitales electrónicos del ion oxígeno resultando un tipo de ordenamiento, lo mismo ocurre con el ion ubicado al lado izquierdo del ion oxígeno, resultando indirectamente, en algún tipo de ordenamiento magnético entre los iones magnéticos. El tipo de ordenamiento resultante (FM y/o AFM) depende principalmente del ángulo de enlace ion magnético – ion no magnético – ion magnético. Goodenough, Kanamori y Anderson, resolvieron los diferentes tipos de ordenamientos que resultarán para diferentes iones magnéticos en diferentes configuraciones. Sus resultados son conocidos como las reglas GKA.

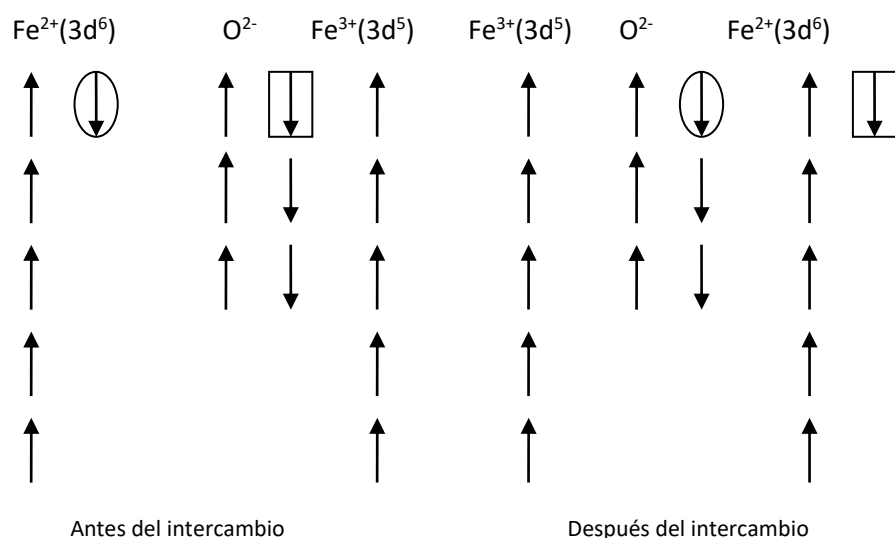


Figura 3. Mecanismo propuesto para dar cuenta de la interacción indirecta en sólidos iónicos. Los electrones intercambiables están encerrados en círculos y rectángulos.

Interacción indirecta en metales o interacción de Ruderman-Kittel-Kasuda-Yosida (RKKY): este tipo de interacción de intercambio está presente en los metales y ocurre a través de los electrones de conducción. Un momento magnético de spin localizado polariza los electrones de conducción y esta polarización se acopla a un momento magnético vecino polarizado; es decir, los electrones de conducción al pasar por el sitio del ion magnético interactúan con su nube electrónica siendo polarizados. Ese mismo electrón de conducción al pasar por un sitio vecino de otro ion magnético interactuará nuevamente con la nueva nube electrónica. Este tipo de acoplamiento, define una nueva integral de intercambio JRKKY que depende principalmente de la integral de intercambio J y de la densidad de estados en el nivel de Fermi. Cabe resaltar que en este tipo de interacción el puente ya no es un ion no magnético, el puente es el electrón de conducción. El ordenamiento magnético (FM y/o AFM) resultante de este tipo de interacción está íntimamente ligado con el signo de J -RKKY, definiendo el estado magnético de menor energía.

Exchange Hopping Electrón: es otro tipo de interacción de intercambio indirecta. Se presenta básicamente en materiales semiconductores donde el transporte electrónico tiene un comportamiento térmicamente activado, es decir, el electrón hace un salto (hopping) a

un sitio vecino con la ayuda de la energía térmica disponible. Cada vez que el electrón pasa por un sitio interacciona con los electrones del ion magnético ubicado en aquel sitio, influenciando el estado magnético del sistema. En este caso, la interacción es mediada por el electrón que no es un electrón de conducción.

Doble intercambio: existen materiales que exhiben transiciones magnéticas y de transporte electrónico simultáneamente. Es decir, el material presenta a cierta temperatura una transición de un estado paramagnético a un estado ferromagnético; dejando su naturaleza aislante para comportarse como un material conductor, donde ninguna de las interacciones ya mencionadas puede explicar dicho comportamiento. Zener propuso una nueva interacción denominada interacción de doble intercambio. En esta interacción el electrón hace un salto; activado térmicamente, hacia un sitio vecino, similar a la interacción Exchange Hopping Electrón; sin embargo, en este caso para que el electrón realice el salto debe existir un “colchón” ferromagnético, es decir, los espines localizados en los iones magnéticos vecinos deben estar orientados ferromagnéticamente. De esta forma, se define la integral de transferencia electrónica $\tau = \tau_0 \cos(\theta/2)$, siendo θ el ángulo entre los espines totales de los iones magnéticos vecinos; produciéndose un ordenamiento ferromagnético para $\theta = 0$, donde la transferencia electrónica es máxima, y un ordenamiento antiferromagnético para $\theta = 180^\circ$, donde la transferencia electrónica resulta ser cero.

En algunos óxidos, es posible tener una interacción de intercambio ferromagnética debido a que el ion magnético presenta valencia mixta; con más de un estado de oxidación, como es el caso de la magnetita (Fe_3O_4) la cual contiene una igual mixtura de iones Fe^{2+} ($3d^6$) y Fe^{3+} ($3d^5$) en sitios octaedrales, conjuntamente con el mismo número de iones Fe^{3+} en sitios tetraedrales. Una interacción de doble intercambio ferromagnética alinea los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} de los sitios octaedrales. Los iones Fe^{3+} de los sitios tetraedrales no participan en esta interacción y están acoplados a los iones Fe^{3+} de los sitios octaedrales por una interacción de superintercambio antiferromagnético. Esto origina un complejo esquema de interacciones competitivas que generan diferentes estados magnéticos según sea el ambiente y la forma de la muestra de la magnetita.

Anisotropía de intercambio: es también posible que la interacción espín-órbita juegue un rol similar que el átomo de oxígeno en la interacción de superintercambio. Aquí el estado excitado no está conectado con un átomo de oxígeno, pero se produce por la interacción

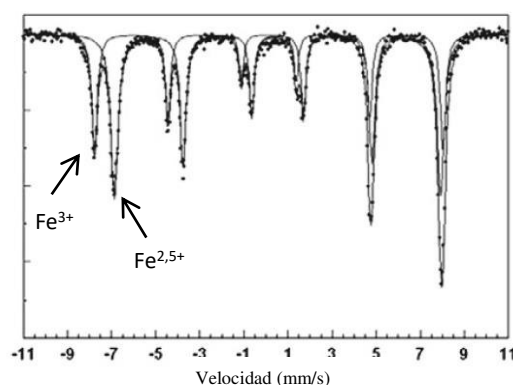
espín-órbita en uno de los iones magnéticos. Existiendo entonces una interacción de intercambio entre el estado excitado de un ion y el estado fundamental del otro ion. Esto es conocido como la interacción de intercambio anisotrópica o la interacción de Dzyaloshinsky-Moriya.

3.3 ESTRUCTURA DE LA MAGNETITA (Fe_3O_4)

Magnetita (Fe_3O_4) es un óxido espinel ferrimagnético con temperatura de Néel de 858 K. La magnetita tiene la siguiente fórmula estequiométrica $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{2,5+}]_B \text{O}_4$ donde los cationes férrico y ferroso del sitio octaedral B se representan como $\text{Fe}^{2,5+}$ debido al rápido salto electrónico entre los cationes por encima de la transición de Verwey (>125 K). Consecuentemente, el espectro Mössbauer de la magnetita a temperatura ambiente exhibe dos sextetos parcialmente resueltos, ver Fig. 4, pertenecientes al sitio tetraedral del Fe^{3+} con $B_{\text{hf}} = 49,1$ T, $2\varepsilon = 0$ mm/s, $\delta\text{Fe} = 0,28$ mm/s, y al sitio octaedral del $\text{Fe}^{2,5+}$ con $B_{\text{hf}} = 46$ T, $2\varepsilon = 0$ mm/s, $\delta\text{Fe} = 0,66$ mm/s respectivamente. Este último sexteto posee un ensanchamiento de línea un tanto mayor ($\Gamma \sim 0,5$ mm/s) debido a que está compuesto por dos sextetos con $B_{\text{hf}} = 45,6$ T, $2\varepsilon = 0,18$ mm/s, $\delta\text{Fe} = 0,66$ mm/s, y $B_{\text{hf}} = 46$ T, $2\varepsilon = -0,05$ mm/s, $\delta\text{Fe} = 0,66$ mm/s respectivamente, como resultado de las dos posibles diferentes direcciones del campo magnético hiperfino con respecto a los ejes principales del gradiente de campo eléctrico del sitio local octaedral [112]. Sin embargo, la componente del sitio tetraedral de la magnetita es rápidamente reconocida a TA y para propósitos de caracterización un ajuste con sólo dos sextetos es adecuado.

Para una magnetita estequiométrica, la razón de las áreas de los sextetos de los sitios octaedrales y tetraedrales tiene que ser 2:1. En la práctica esta razón es ligeramente menor $\sim 1,8:1$ a TA. Esto está relacionado al factor f Mössbauer del $\text{Fe}^{2,5+}$ de los sitios octaedrales que es un tanto menor que el del Fe^{3+} de los sitios tetraedrales.

Figura 4. Espectro Mössbauer típico de la magnetita a TA con un sexteto externo de Fe^{3+} y un sexteto interno de $\text{Fe}^{2,5+}$



Usualmente se observan desviaciones de esta razón estequiométrica. La principal razón es que la magnetita podría estar parcialmente oxidada (reemplazos de Fe^{2+} por Fe^{3+}) o por la presencia de vacancias. Debido a que el salto electrónico ocurre entre los cationes férricos y ferrosos del sitio octaedral, la oxidación no resulta en otra valencia intermedia del hierro en este sitio, pero si en una disminución de la componente del sitio de $\text{Fe}^{2,5+}$ y la aparición de un sexteto del sitio octaedral del Fe^{3+} para el cual los parámetros hiperfinos no difieren apreciablemente del sexteto del sitio tetraedral. Con vacancias introducidas, una disminución del área del sexteto $\text{Fe}^{2,5+}$ octaedral y el aparente incremento relativo del sexteto tetraedral son observados [33].

Es recomendable no hablar sólo de sextetos del sitio tetraedral y octaedral, sino debería expresarse como sextetos de Fe^{3+} y $\text{Fe}^{2,5+}$ respectivamente [34]. La Tabla 1 muestra los parámetros hiperfinos representativos para una magnetita.

Tabla 1. Parámetros hiperfinos representativos de la magnetita

Magnetita	T (K)	Sitios	B_{hf} (T)	$\delta\text{Fe}(\text{mm/s})$
Fe_3O_4 Pura	TA	Fe^{3+} tetra	49,0	0,28
		$\text{Fe}^{2,5+}$ octa	45,9	0,66
	130	Fe^{3+} tetra	50,4	0,36
		$\text{Fe}^{2,5+}$ octa	48,0	0,76
$\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Oxidada	TA	Fe^{3+} tetra	49,0	0,28
		Fe^{3+} octa	~50,0	0,36
		$\text{Fe}^{2,5+}$ octa	45,9	0,66

El valor observado de la razón $\text{Fe}^{2,5+}/\text{Fe}^{3+}$ puede ser usado para determinar el grado de oxidación de la magnetita. La magnetita oxidada tiene como fórmula general $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ con $0 < x < 0,33$. En este caso se puede expresar la siguiente fórmula estructural: $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tetra}}[\text{Fe}^{2,5+}_{2(1-3x)}\text{Fe}^{3+}_{5x}\square_x]_{\text{octa}}\text{O}_4$, donde \square representa la vacancia y donde una cantidad igual de Fe^{2+} y Fe^{3+} octaedral resulta en $\text{Fe}^{2,5+}$. A bajas temperaturas, el espectro de magnetita pura es muy complejo, ver Fig. 5a, y puede ser ajustado por lo menos con cinco subespectros [35]. Esto se debe a que la localización de los electrones $3d$ por debajo de la denominada transición de Verwey (~ 125 K) conduce a la contribución espectral de Fe^{2+} y Fe^{3+} en los sitios octaedrales. Sin embargo, esta temperatura de transición está por debajo (~ 125 K); en el caso de sustitución isomórfica u oxidación parcial [36,37]. Esto se muestra en la Fig. 5b donde la magnetita oxidada ($\text{Fe}_{2,944}\text{O}_4$) aun muestra los típicos sextetos $\text{Fe}^{2,5+}$ y Fe^{3+} a la temperatura de 110 K, la cual está por debajo de la transición normal para el caso de una magnetita estequiométrica [38]

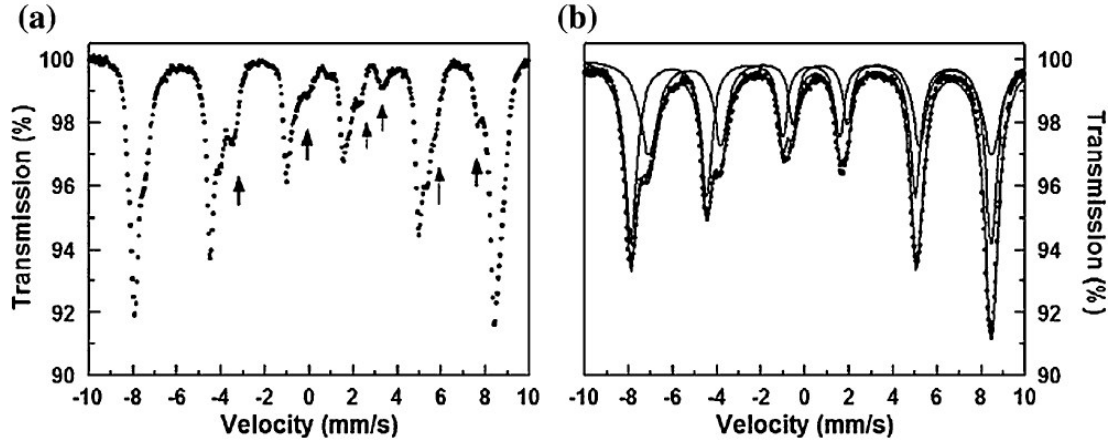
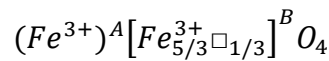


Figura 5. Espectro por debajo de la transición de Verwey: a) espectro de una magnetita estequiométrica a 100 K con líneas visibles de (Fe^{2+}) (indicado por flechas), y b) espectro de una magnetita no estequiométrica $\text{Fe}_{2.944}\text{O}_4$ a 100 K con los dos típicos sextetos de (Fe^{3+}) y $(\text{Fe}^{2.5+})$

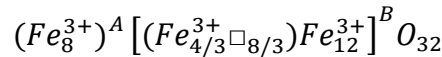
3.4 ESTRUCTURA DE LA MAGHEMITA ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A comienzos del siglo XX cuando Baudish y Welo identificaron la naturaleza cúbica de la maghemita por medio de la difracción de rayos X. La mayoría de sus características estructurales fueron determinadas a mediados del siglo XX, incluidos estudios en los cuales el dopaje con cationes metálicos puede estabilizar su estructura y propiedades.

Desde esos tiempos, la maghemita es usualmente descrita como una estructura espinel inversa, con celda unitaria cúbica en la cual cationes trivalentes están distribuidos sobre sitios de redes trioctaedrales y octaedrales, ver Fig. 6a y Fig. 6b. Su parámetro de red, a , varía de 8,33 Å a 8,38 Å dependiendo del método de síntesis y el tamaño del cristalito. Su fórmula estequiométrica puede ser escrita como:



O equivalente como



Donde () representa el sitio tetraedral (sitio A), [] representa el sitio octaedral [sitio B] y \square denota las vacancias catiónicas (39). En otras palabras, 64/3 cationes de Fe^{3+} por celda

unitaria están distribuidos entre 8 sitios tetraedrales y 16 sitios octaedrales, de los cuales 8/3 de los sitios están vacantes, por celda unitaria.

Los cationes férricos ocupan sitios tetraedrales y octaedrales en la razón de 1:1,67. De la ecuación estequiométrica se tiene que las vacancias están sólo localizadas en los sitios octaedrales, lo cual establece una carga neutra en toda la estructura. Las diversas distribuciones de estas vacancias en los sitios octaedrales generalmente resulta en diferentes simetrías cristalinas, como se prueba por los diferentes patrones de difracción de rayos X. Consecuentemente, tres diferentes configuraciones de vacancias que tienen lugar en la estructura de la maghemita han sido propuestas [40, 41]. Estos arreglos pueden conllevar a una maghemita ordenada con simetría tetragonal (grupo espacial $P4_32_12$) o a una maghemita cúbica parcialmente ordenada (grupo espacial $P4_132$) o estas vacancias pueden estar distribuidas de manera aleatoria produciendo una maghemita cúbica desordenada (grupo espacial $Fd3m$). Por lo tanto, se ha propuesto que las vacancias en los sitios octaedrales cambian la simetría de la fase espinel de grupo espacial cúbico $Fd3m$ a tetragonal $P4_32_12$, o no ocurre ninguna notoria remarcable distorsión de la celda cúbica debido a que sólo se produce un cambio del grupo espacial cúbico $Fd3m$ al $P4_132$. La transformación de la estructura cristalográfica del grupo espacial $Fd3m$ al $P4_132$ está bien evidenciada en un espectro de infrarrojo de maghemita, dado que esto induce bandas adicionales en $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ [42].

Por otro lado, la identificación y distinción de maghemita tetragonal y maghemita cúbica es posible por medidas de difracción de rayos X [43,44] debido a que los patrones de difracción de la maghemita tetragonal contienen líneas de superestructuras, mientras que la otra no presenta dichas líneas en su patrón de difracción. En la simetría tetragonal los parámetros de red a y c , que caracterizan a la celda unitaria son $8,3498 \text{ \AA}$ y $24,9960 \text{ \AA}$ respectivamente.

En este punto, es importante indicar que la estructura espinel de la maghemita es bastante similar a la estructura de la magnetita, lo cual causa dificultad en distinguir una de la otra, especialmente usando difracción de rayos X. En contraste a la maghemita, la magnetita es un óxido de hierro de valencia mixta con cationes de Fe^{2+} y Fe^{3+} en una estructura espinel inversa, que contiene 32 cationes de oxígeno en empaquetamiento cerrado en cada celda unitaria. Los cationes de Fe^{3+} ocupan 8 sitios intersticiales tetraedrales y 16 sitios octaedrales son ocupados en igual proporción por 8 cationes de Fe^{3+} y 8 cationes de Fe^{2+}

[45,46]. La espectroscopia Mössbauer permite claramente distinguir los estados de oxidación del hierro (Fe^{3+} , Fe^{2+}), siendo una técnica muy eficiente para identificar fases de magnetita y maghemita.

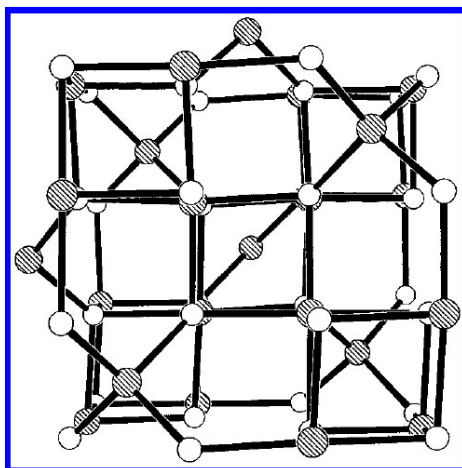


Figura 6a. Muestra el empaquetamiento cristalino en la estructura de maghemita; vista desde el plano (100), los círculos sombreados representan los cationes de Fe y los círculos blancos los átomos de oxígenos

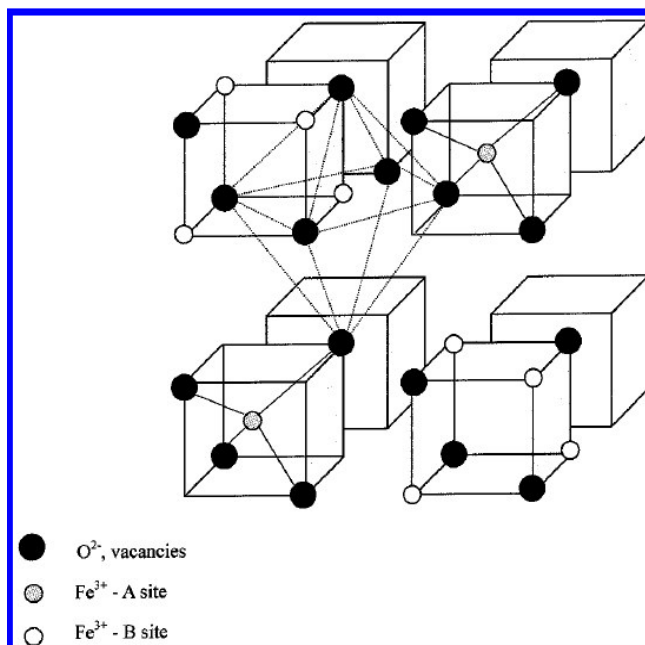


Figura 6b. Muestra la representación esquemática de los sitios no equivalentes de los cationes de Fe de la maghemita

3.5 MAGNETISMO DE LA MAGHEMITA

Las nanopartículas de óxidos de hierro, particularmente $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) y Fe_3O_4 (magnetita) poseen propiedades magnéticas remarcables, que han sido sujetas a estudios desde comienzos del siglo XX. En este presente capítulo nos evocaremos a la maghemita, la cual ha sido ampliamente considerada por ser un material nanotecnológicamente funcional, principalmente debido a su estabilidad térmica y química, a sus resaltantes propiedades superficiales y magnéticas, y por no ser un material tóxico.

Generalmente, existen cuatro diferentes polimorfos cristalinos de óxidos de hierro (III), los cuales son: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), que muestra una estructura hexagonal centrada rombohédrica de tipo corundum (grupo espacial $R3c$); $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que tiene una estructura de cuerpo centrado (grupo espacial $Ia3$); $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ conocida como maghemita, con estructura espinel cúbica; y $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que exhibe una estructura ortorrómbica (grupo espacial $Pna2_1$).

La maghemita es un material magnético de color rojo-marrón, es la fase más importante de los polimorfos ya mencionados y es ampliamente usada en aplicaciones como pigmentos magnéticos en almacenamiento de información, en catálisis, fluidos magnéticos, pinturas de protección anticorrosivas, sensores de gas, dispositivos magnéticos ópticos, y en estudios de tunelamiento cuántico macroscópico, [47 al 54].

Tales aplicaciones potenciales de la maghemita están particularmente relacionadas con las propiedades magnéticas específicas de estas nanopartículas incluyendo su superparamagnetismo.

La maghemita es una estructura espinel inversa en la cual los cationes de Fe^{3+} están localizados en las subredes A y B, donde A representa los sitios tetraedrales y B los sitios octaedrales. Dentro de la estructura de la maghemita los átomos de hierro que llenan los sitios tetraedrales poseen momento magnético igual a $4,18 \mu_B$ mientras que los átomos de hierro que ocupan los sitios octaedrales tienen momentos magnéticos igual a $4,41 \mu_B$, donde μ_B representa el magnetón de Bohr. La maghemita es un ferrimagneto colineal con un alineamiento antiparalelo no compensado de los momentos magnéticos A y B los cuales surgen de las fuertes interacciones de súper intercambio antiferromagnéticas A-B y débiles A-A y B-B. Las interacciones A-B tienen lugar vía las interacciones de los átomos de oxígeno, especialmente vía sus orbitales *d*. El comportamiento magnético de los momentos magnéticos pertenecientes a cada subred en particular están bien descritos por los correspondientes vectores de magnetización de la subred $\mathbf{M}_A(T, \mathbf{B})$ y $\mathbf{M}_B(T, \mathbf{B})$ los cuales principalmente dependen de la temperatura, T, y del campo magnético externo aplicado \mathbf{B} .

Siguiendo la teoría de campo molecular de Weiss y considerando que los espines de los cationes individuales de Fe^{3+} es igual a $5/2$ para la maghemita, se puede encontrar la expresión teórica para $B_{hf,A}$ y $B_{hf,B}$. asumiendo que no hay campo externo aplicado; las ecuaciones están dadas por:

$$B_{hf,A}(T) = \frac{5}{2} B_{hf,A}(0) B_{\frac{5}{2}} \left[\frac{5}{T} \left(Z_{AA} J_{AA} \langle S_{Z,A}(T) \rangle - \frac{5}{3} Z_{AB} J_{AB} \langle S_{Z,B}(T) \rangle \right) \right] \quad (3)$$

$$B_{hf,B}(T) = \frac{5}{2} B_{hf,B}(0) B_{\frac{5}{2}} \left[\frac{5}{T} \left(-Z_{AB} J_{AB} \langle S_{Z,A}(T) \rangle + \frac{5}{3} Z_{BB} J_{BB} \langle S_{Z,B}(T) \rangle \right) \right] \quad (4)$$

Donde $B_{hf,A}$ y $B_{hf,B}$ son los campos hiperfinos de saturación a $T = 0$ K, $B_{\frac{5}{2}}$ representa la función de Brillouin para espines $S=5/2$, ver ecuación 3 y 4, J_{ij} ($i, j = A, B$) representan las

integrales de intercambio, $\langle S_{Z,A}(T) \rangle$ y $\langle S_{Z,B}(T) \rangle$ son los valores esperados del espín y Z_{ij} son los coeficientes relacionados al número de vecinos cercanos de los cationes en los sitios A y B en maghemita, las integrales de intercambio J_{AA} , J_{AB} , y J_{BB} son negativas y $|J_{AB}| > |J_{AA}| > |J_{BB}|$. La función de Brillouin está definida por:

$$B_S = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right) \quad (5)$$

Sobre la base de la teoría de campo molecular, es posible deducir teóricamente la fórmula para la temperatura de Curie, T_c ,

$$T_c = \frac{S(S+1)}{3} \left\{ \sqrt{\left(Z_{AA}J_{AA} - \frac{5}{3}Z_{BB}J_{BB}\right)^2 + \frac{20}{3}Z_{AB}Z_{BA}J_{AB}^2} - \left(Z_{AA}J_{AA} + \frac{5}{3}Z_{BB}J_{BB}\right) \right\}$$

Abruptas características ópticas, eléctricas, químicas y magnéticas de la maghemita aparecen cuando las partículas son nanométricas. En particular las propiedades magnéticas de tales partículas son fuertemente influenciadas por efectos de superficie y tamaño finito [55-57]. El efecto de tamaño de superficie surge como una consecuencia del tamaño nanométrico de las partículas, mientras los efectos de superficie son el resultado de un incremento de la razón superficie/volumen de la partícula y una ruptura de la simetría de la estructura cristalina en el límite de cada partícula, conduciendo a un desorden de espín, frustración de spin, y un acoplamiento de intercambio débil [58]. Además, las interacciones entre partículas, porosidad, defectos, y grado de vacancia catiónica han jugado siempre un papel crucial en el detrimento de las características magnéticas de las nanomaghemitas [59]. Todas estas propiedades son responsables de una amplia variedad y anomalía de sus propiedades magnéticas con respecto a las propiedades de un material masivo (bulk), tales como reducción de la magnetización de saturación, alta coercitividad, elongación de la curva de histéresis, grandes valores de la curva de susceptibilidad diferencial, incremento en el valor de la constante de anisotropía magnetocristalina, etc [60,61]. Otro importante fenómeno relacionado con la disminución del tamaño de la partícula es el supermagnetismo. El término supermagnetismo es usado para describir el comportamiento de una pequeña partícula que puede revertir su momento magnético en la misma escala de medida. El momento de la partícula fluctúa térmicamente alrededor entre las orientaciones de los ejes de fácil magnetización, sufriendo una relajación superparamagnética con un tiempo de relajación característico τ . A baja temperatura la

frecuencia de las fluctuaciones decrece gradualmente, lo cual consecuentemente lleva a un bloqueo del momento magnético en una dirección en particular, debido a que la energía térmica es insuficiente para sobrepasar la barrera de anisotropía de la partícula; produciéndose la llamada temperatura de bloqueo, T_B , a la cual el tiempo de relajación es igual al tiempo de medida τ_m . Dado que el valor de la temperatura de bloqueo depende fuertemente del tiempo de medida (e.d. de la ventana de tiempo de la técnica de medición), es obvio que en un sistema, el cual muestra un comportamiento superparamagnético para una técnica de medida con τ_{m1} , podría mostrar un desdoblamiento de la señal magnética hiperfina (e.d. el estado bloqueado) que para otra con τ_{m2} , $\tau_{m1} \neq \tau_{m2}$. Por lo tanto, la medida de la temperatura de bloqueo difiere de una técnica experimental a otra. Generalmente, en una escala experimental de tiempo corto (por ejemplo, en la medición por la espectroscopia Mössbauer con $\tau_m \approx 10^{-8}$ s), un valor grande en la temperatura de bloqueo es observado en comparación con lo encontrado con otras técnicas alternativas de medida, que tienen un tiempo de medida mayor.

En el estado superparamagnético (e.d. por encima de la temperatura de bloqueo), la susceptibilidad magnética, χ_{sp} , de la nanopartícula de maghemita sigue la ley de Curie -

Weiss de la forma:

$$\chi_{sp} = \frac{C_{sp}}{T - \Theta_{sp}}$$

donde C_{sp} es la constante de Curie superparamagnética y Θ_{sp} es la temperatura de Curie superparamagnética. C_{sp} depende de los parámetros de la muestra, mientras Θ_{sp} está influenciada por la concentración volumétrica, la forma de la muestra, la geometría experimental, las interacciones entre partículas y el campo magnético aplicado [62]. Cabe recalcar que la ecuación anterior satisface bien para partículas que no interaccionan con anisotropía uniaxial y bajo campo magnético aplicado.

3.6 CARACTERÍSTICAS ESPECIALES DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Dos temas fundamentales dominan las propiedades magnéticas de las nanopartículas: efecto de tamaño finito y efecto de superficie que dan lugar a diversas características especiales, como se resume en la Fig. 7.

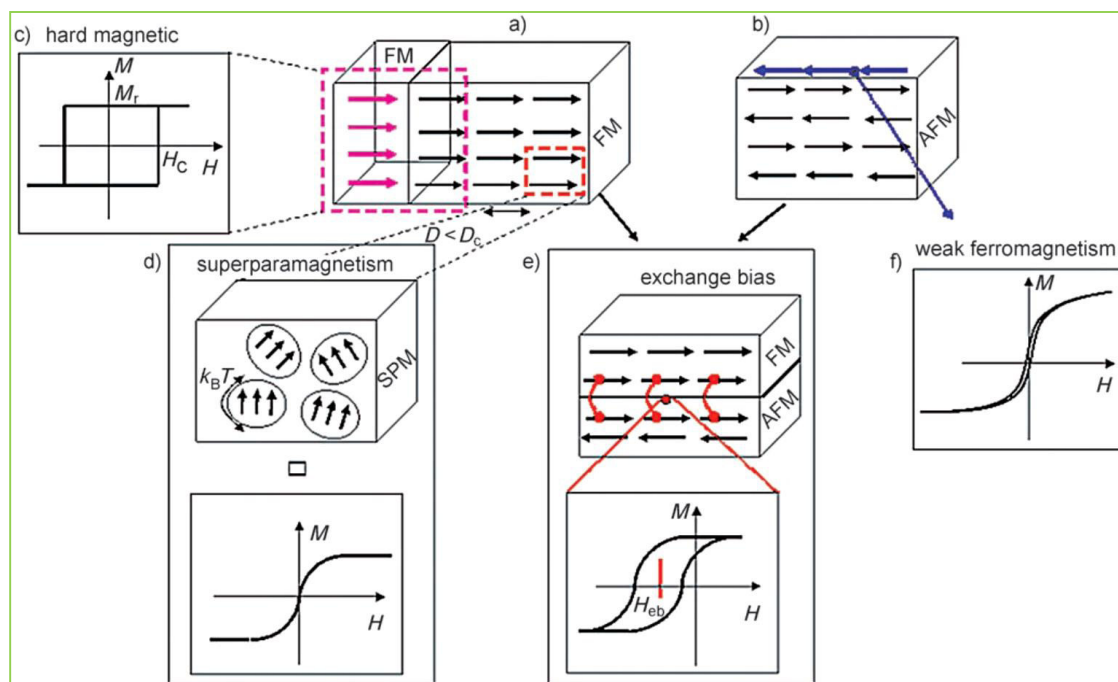


Figura 7. Se muestra los efectos de tamaño finito y efecto de superficie, (cortesía Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 1222 – 1244)

Los diferentes efectos magnéticos que ocurren en nanopartículas magnéticas son: el arreglo de los espines en a) ferromagnético (FM) y b) antiferromagnético (AFM); D = diámetro, D_c = diámetro crítico, c) una combinación de dos fases ferromagnéticas diferentes (flechas magentas y negras en (a)) puede ser usada para la creación de nobles nanomateriales funcionales, por ejemplo, magnetos permanentes, los cuales son materiales con gran magnetización remanente (M_r) y gran campo coercitivo (H_c), como se muestra esquemáticamente en la curva de magnetización (c), d) una ilustración de los momentos magnéticos en un superparamagneto (SPM). Un superparamagneto está definido como un ensamble de momentos magnéticos gigantes los cuales no están interactuando, y los cuales pueden fluctuar cuando la energía térmica, $k_B T$, es mayor que la energía anisotrópica. Las partículas superparamagnéticas no exhiben remanencia o coercitividad, es decir, no hay histéresis en la curva de magnetización (d). e) La interacción (acoplamiento por intercambio; puntos rojos) en la interfase entre un ferromagneto y un antiferromagneto produce los efectos de vías de intercambio. En un sistema de intercambio parcial del sistema, la histéresis se desplaza a lo largo del eje del campo (la coercitividad incrementa sustancialmente). f) nanopartículas antiferromagnéticas puras podrían exhibir una relajación superparamagnética, también como una magnetización neta resultante de espines superficiales no compensados. La Fig. 7 da una visión bastante simplificada de algunos

fenómenos presentes en pequeñas partículas magnéticas. En realidad, una competencia entre los diversos efectos establecerá el comportamiento magnético global.

Los efectos de tamaño finito son el resultado de, por ejemplo del confinamiento cuántico de los electrones, mientras que los efectos de superficie están relacionados con la ruptura de la simetría de la estructura cristalina de cada partícula.

3.6.1 EFECTOS DE TAMAÑO FINITO

Los dos efectos de tamaño finito más estudiados son los de límite de monodominio y límite superparamagnético. En macropartículas magnéticas es bien conocido que existe una estructura multidominio, donde regiones de magnetización uniforme están separadas por las paredes de dominio. La formación de estas paredes de dominio es un proceso gobernado por el balance entre la energía magnetostática (EMS), la cual crece proporcionalmente al volumen del material, y la energía de pared de dominio (Edw), la cual se incrementa proporcionalmente al área interfacial entre dominios. Si el tamaño de la muestra se reduce, hay un volumen crítico por debajo del cual cuesta más energía para crear una pared de dominio. El diámetro crítico normalmente se encuentra en el rango de unas pocas decenas de nanómetros y depende del material.

El diámetro crítico de la partícula esférica, D_c por debajo del cual existe en un estado de monodominio se alcanza cuando $EMS = Edw$, lo cual implica que $D_c \approx 18 \frac{\sqrt{Ak_{eff}}}{\mu_0 M^2}$

donde A es la constante de intercambio, k_{eff} es la constante de anisotropía, μ_0 es la permeabilidad en el vacío, y M es la magnetización de saturación [63,66].

Las partículas monodominios están uniformemente magnetizadas con todos los espines alineados en la misma dirección. La magnetización se puede invertir por la rotación del espín debido a que no existen paredes de dominio. Esta es la razón de la alta coercitividad observada en pequeñas nanopartículas [63]. Otra fuente para la alta coercitividad en un sistema de pequeñas partículas es la anisotropía de forma.

El alejamiento a la esfericidad de una partícula con monodominio tiene una influencia sobre la coercitividad como se muestra, por ejemplo, en la Tabla 2 para nanopartículas de hierro [64].

Tabla 2. Influencia de la forma de las nanopartículas de hierro sobre la coercitividad.

Razón c/a	H _c (Oe)
1,1	820
1,5	3300
2,0	5200
5,0	9000
10	10100

El segundo fenómeno importante que tiene lugar en partículas a nanoescala es el límite superparamagnético. El superparamagnetismo puede ser comprendido considerando el comportamiento de una partícula como un monodominio bien aislado. La energía de anisotropía magnética por partícula que es responsable para la realización de los momentos magnéticos a lo largo de una dirección determinada se puede expresar como sigue: $E(\theta) = K_{eff} V \sin^2 \theta$

donde V es el volumen de la partícula, K_{eff} es la constante de anisotropía y θ es el ángulo entre la magnetización y el eje de fácil magnetización. La barrera de energía $K_{eff} V$ separa las dos direcciones energéticamente equivalentes de fácil magnetización. Con la disminución del tamaño de partícula, la energía térmica $\kappa_B T$, excede la barrera de energía $K_{eff} V$ y la magnetización es fácilmente invertida. Para $\kappa_B T < K_{eff} V$ el sistema deja de comportarse como paramagnético; en vez de momentos magnéticos atómicos, ahora existe un gigante (súper) momento en el interior de cada partícula. Este sistema es conocido como superparamagnético y tal sistema no presenta histéresis. El tiempo de relajación del momento de una partícula, τ , está dado por la expresión de Néel- Brown (64), ecuación 6.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff} V}{\kappa_B T}\right) \quad (6)$$

donde κ_B es la constante de Boltzmann y $\tau_0 \approx 10^{-9}$ s.

Si el momento magnético de la partícula se invierte en tiempo más corto que la escala de tiempo experimental, el sistema está en estado superparamagnético, si no, está en un estado

llamado estado de bloqueo. La temperatura que separa estos dos regímenes es denominada temperatura de bloqueo T_B .

Teniendo en cuenta las interacciones entre las nanopartículas magnéticas, las cuales tienen una fuerte influencia en la relajación superparamagnética, el comportamiento del sistema se hace más complicado. Los principales tipos de interacciones magnéticas que pueden estar presentes en un sistema de pequeñas partículas son: interacciones dipolo-dipolo, interacciones de intercambio directo de partículas que están en contacto, e interacciones de superintercambio para partículas metálicas en una matriz aislada [65]. Las interacciones dipolares están casi siempre presentes en un sistema de partículas magnéticas y son típicamente las interacciones más relevantes. Estas interacciones son de largo alcance y son anisotrópicas. Desde un punto de vista experimental, el problema de las interacciones entre partículas es muy complejo. Primero es muy complicado separar los efectos de la magnetización de los efectos causados por la distribución aleatoria del tamaño, forma de la partícula y los ejes de anisotropía. Segundo, muchas interacciones pueden estar presentes en una sola muestra. Esta situación hace que sea aún más complicado poder asignar las propiedades observadas a interacciones específicas.

3.6.2 EFECTOS DE SUPERFICIE

Cuando el tamaño de las partículas decrece, un alto porcentaje de todos los átomos en una nanopartícula son átomos superficiales, lo cual implica que los efectos de superficie e interface son más importantes. Debido a la gran área superficial, los espines superficiales hacen una contribución importante a la magnetización. El quiebre local de la simetría podría llevar a cambios en la estructura de banda, constante de red y/o coordinación atómica. Bajo estas condiciones, ocurren algunos efectos de superficie y/o interface, tales como anisotropía superficial y bajo ciertas condiciones, anisotropía de intercambio núcleo-superficie.

Los efectos de superficie pueden llevar a la disminución de la magnetización de partículas pequeñas; por ejemplo, en nanopartículas de óxidos de hierro con respecto a sus macropartículas. Esta disminución ha sido asociada con diferentes mecanismos, tal como la existencia de una capa no magnética sobre la superficie de la partícula, la existencia de *espines-canted* (inclinados), o la existencia de *spin-glass* con un comportamiento similar a los espines superficiales [66].

El comportamiento magnético de un ensamble de nanopartículas es el resultado de las propiedades intrínsecas de las partículas y de las interacciones entre ellas. La distribución de los tamaños, formas, defectos de superficies y fases puras son sólo algunos de los parámetros que influyen en las propiedades magnéticas, las cuales hacen que la investigación del magnetismo en partículas pequeñas sea muy complicado. Uno de los más grandes retos sigue siendo la fabricación de un ensamble de partículas monodispersas, con formas bien definidas, composición controlada, estabilidad química ideal y una superficie con funcionalidad. Tales partículas facilitarían mucho la discriminación de tamaño finito, interacción entre partículas y efectos de superficie. Así, la síntesis de nanopartículas magnéticas con características bien controladas es una tarea de mucha importancia.

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS FÍSICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACIÓN

4.1 PARTE EXPERIMENTAL

En el presente capítulo describiremos los métodos utilizados en las síntesis de las nanopartículas (NPs) y las técnicas de caracterización físico-químicas utilizadas para el análisis de sus propiedades físicas.

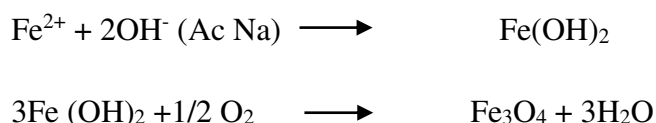
4.1.1 SÍNTESIS DE MAGNETITA COMO MATERIAL PRECURSOR

Los métodos químicos en solución acuosa para la preparación de nanopartículas de óxidos de hierro, consistieron en la oxidación parcial activada térmicamente y transformaciones en fase sólida de partículas en suspensión [67]. Para sintetizar las NPs de magnetita, de acuerdo a su composición estequiométrica, es necesario que por cada catión de Fe^{2+} se adicionen dos cationes de Fe^{3+} . La magnetita puede presentar distinto contenido de Fe^{2+} en su estructura, teniendo como referencia la magnetita estequiométrica que tiene una proporción de $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,5$. La desviación de la composición estequiométrica influye dramáticamente sobre sus propiedades magnéticas, físicas y químicas, incluyendo el potencial de reducción, conductividad y estructura cristalina.

4.1.2 NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA POR OXIDACIÓN PARCIAL – MÉTODO HIDROFÍLICO

Este método consiste en la oxidación parcial de una solución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que contiene iones de Fe^{2+} en presencia de citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$) y sal de nitrato de potasio KNO_3 en condiciones alcalinas. La reacción se lleva a temperatura de ebullición del agua [67].

Las ecuaciones que representan esta síntesis son:



El proceso de la síntesis consiste en disolver 10 mmol (2,94 g) de citrato de sodio, 400 mmol (16 g) de NaOH y 4 mmol (0,4 g) de KNO₃ en 190 mL de agua desionizada en constante agitación a temperatura ambiente. Luego se lleva toda la solución a la temperatura de 100 °C por 15 min, después de este tiempo se adiciona 20 mmol (5,56 g) de FeSO₄ · 7 H₂O que previamente se disuelve bien en 10 mL de H₂O desionizada. Toda la solución se tornará de un color verdoso por unos pocos minutos y se mantiene la solución a temperatura de ebullición por 3 h (tapar el vaso con una placa petri para disminuir la evaporación), y se deja que evapore hasta observar que se ponga viscosa y de color negro brillante, ver Fig. 8 a; en ese momento agregar H₂O desionizada poco a poco hasta alcanzar el volumen inicial, cada vez que se observe que va disminuyendo por el calor. Finalmente se lava tres veces con H₂O desionizada, el líquido sobrenadante debe quedar cristalino como se muestra en la Fig. 8 b, y se procede a medir el pH.

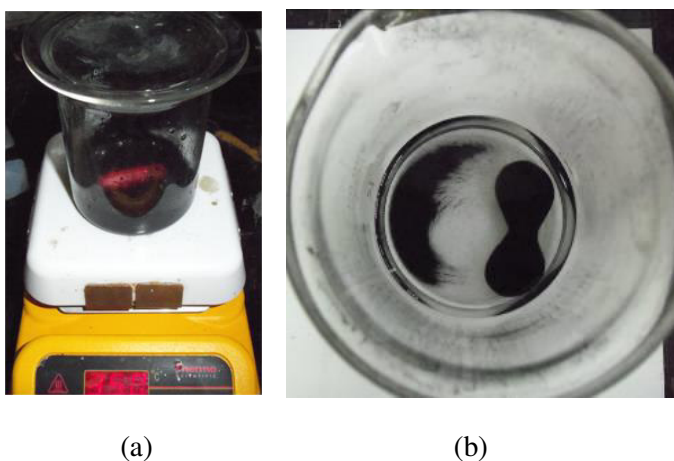


Figura 8 a) Muestra el momento en que la solución comienza a ponerse viscosa, 8 b) Muestra el resultado final de la síntesis

4.1.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGHEMITA

Para la síntesis de nanopartículas de maghemita, se procedió al tratamiento térmico de las nanopartículas de magnetita en sal de nitrato. Para ello se utilizaron crisoles de alúmina; en cada crisol se colocaron 5 g de la sal de nitrato de potasio (KNO_3) y se llevaron a una mufla hasta la temperatura de $370\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual la sal se funde. Posteriormente se tomó 0,6 g de las nanopartículas de magnetita previamente sintetizadas y se vertió en cada crisol que contenía la sal fundida de KNO_3 . Se dejó reaccionar la magnetita en la sal fundida dentro del horno otorgándole a cada crisol tiempos de 10, 30, 60 y 90 min, obteniéndose cuatro muestras para cada intervalo de tiempo, como se muestra en la Tabla 3. Después de estos intervalos de tiempo transcurridos, se retira cada crisol de la mufla y se deja enfriar a temperatura ambiente. Luego se lavan las muestras tres veces con agua desionizada con la finalidad de remover las sales solubles, se mide el pH y finalmente se deja secar el precipitado a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h.

En las Fig. 9, se muestran las fotos del resultado después del tratamiento térmico. En la Fig. 9 (a) se observa a la muestras durante su proceso de enfriamiento a temperatura ambiente, se nota el cambio de color que han sufrido las nanopartículas de magnetita después del tratamiento térmico, del negro característico de la magnetita a un color rojo. La Fig. 9 (b) y la Fig. 9 (c) muestran el comportamiento magnético de la muestra al acercase a un imán de 5 kOe. Además, se observa que el sobrenadante queda completamente transparente.

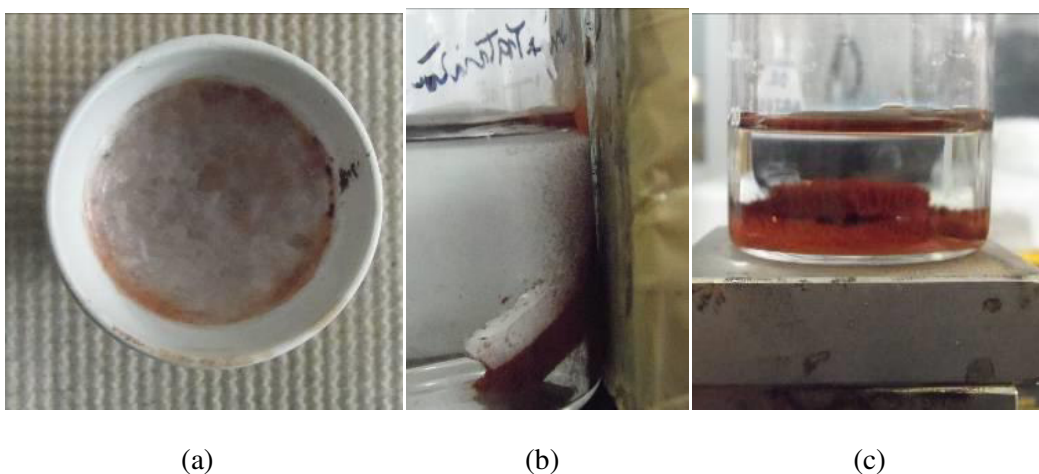


Figura 9 a) La muestra durante el proceso de enfriamiento, b) durante el lavado, c) bajo la acción de un campo magnético de 5 kOe

Tabla 3. Muestra la descripción de las respectivas rotulaciones de las muestras sintetizadas.

Muestras	Descripción
NPs	nanopartículas de magnetita (muestra precursora)
NPsTT 10min	nanopartículas de maghemita por tratamiento térmico de 10 min de NPs en KNO ₃
NPsTT 30min	nanopartículas de maghemita por tratamiento térmico de 30 min de NPs en KNO ₃
NPsTT 60min	nanopartículas de maghemita por tratamiento térmico de 60 min de NPs en KNO ₃
NPsTT 90min	nanopartículas de maghemita por tratamiento térmico de 90 min de NPs en KNO ₃

4.2 CARACTERIZACIÓN

La caracterización estructural de las nanopartículas se realizó utilizando las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X y espectroscopia Raman. Para la caracterización de las propiedades magnéticas se utilizó las técnicas de espectroscopia Mössbauer por transmisión y magnetometría de campo alterno. Para su composición elemental se utilizó fluorescencia de rayos X. También, se realizó medidas de potencial zeta para el estudio de estabilidad de las nanopartículas.

4.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La técnica de microscopia electrónica por transmisión utiliza un haz de electrones emitidos de un filamento de tungsteno y acelerados por una diferencia de potencial de 50 a 300 kV, entre cátodo y ánodo. La longitud de onda de los electrones puede alcanzar el orden de 0,01 nm. La presencia de lentes magnéticas permite colimar, direccionar y aumentar considerablemente el poder de resolución; esta resolución puede llegar a 500000 veces, con posibilidades de observar estructuras con dimensiones de aproximadamente 0,1 nm. Para los estudios por MET realizados en este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de transmisión FEI Titan 80-300 kV, equipado con una fuente de emisión de alto brillo.

4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X en muestras de polvo cristalino es una técnica que permite tanto la identificación de las distintas fases cristalinas existentes en una muestra como la caracterización estructural de sólidos. Debido a que las longitudes de onda de los rayos X son del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales, éstos actuarán como

redes de difracción, difractando los rayos X en direcciones determinadas y con intensidades características en función de su estructura cristalina.

Los cristales poseen una estructura ordenada tridimensional con periodicidad característica. Cuando el haz de rayos X interactúa con tal distribución tridimensional hace que los electrones que se encuentran en su trayectoria vibren con la frecuencia de la radiación X incidente. Estos electrones vibrantes absorben parte de la energía de los rayos X y actúan como fuente de nuevos frentes de onda que emiten (dispersan) esta energía como radiación X de la misma frecuencia y longitud de onda. En general las ondas dispersadas interfieren destructivamente, pero en algunas direcciones específicas se refuerzan entre sí para producir un efecto de dispersión con interferencia constructiva que recibe el nombre de difracción.

Para que se produzca una reflexión desde una familia dada de planos paralelos sólo en ciertas condiciones, se debe satisfacer la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (9)$$

donde n es un número entero (1,2,...,n), λ la longitud de onda, d la distancia entre los planos paralelos sucesivos y θ el ángulo de incidencia y reflexión de los rayos X sobre el plano considerado.

La caracterización de las NPs por esta técnica se realizó en la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM. Se utilizó un difractómetro de geometría Bragg-Brentano, marca Bruker, con radiación de Cu- $K\alpha$; las muestras fueron preparadas en polvo para ser analizadas en los rangos 2θ de 10 a 80° con pasos de 0,03° x 4 s.

4.2.3 ESPECTROSCOPÍA RAMAN

La espectroscopía Raman es bastante útil para distinguir óxidos de hierro, hidróxidos y oxihidróxidos naturales y sintéticos. El método ha sido utilizado para el análisis de productos de corrosión u óxidos formados durante el proceso de producción, para la caracterización de pigmentos en materiales arqueológicos y de arte, y la determinación de la composición mineralógica de meteoritos.

El análisis por espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra, cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio en su frecuencia, resultado de la interacción de la luz con la muestra. La luz dispersada que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la radiación incidente $\nu_0 \pm \nu$, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+\nu$ y $-\nu$, son las frecuencias Raman características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra, y son independientes de la radiación incidente. Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman son equivalentes a variaciones de energía.

Cuando los fotones del haz incidente, con energía $h\nu_0$ mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 1011 incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el siguiente proceso: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional o rotacional superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula. Pueden distinguirse los siguientes casos:

- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético, dando lugar a la dispersión Rayleigh.
- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado de una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico; existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón. Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético más elevado, de modo que la energía que se libera es menor de la que se absorbe, por tanto aumenta la longitud de onda y disminuye la

frecuencia de la radiación. Esta dispersión Raman se denomina Stokes. Por el contrario, si la molécula acaba en un nivel energético inferior, se libera más energía que la que se absorbe; por tanto disminuye la longitud de onda y aumenta la frecuencia de la radiación. Esta dispersión Raman se denomina anti-Stokes. La posibilidad de que las moléculas se encuentren en un estado más relajado o más excitado cuando llega el fotón queda determinada por la distribución de población de estados de Maxwell-Boltzmann. Por este motivo, las transiciones tipo Stokes son más probables que las anti-Stokes a temperaturas moderadas [68].

4.2.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

La espectroscopia Mössbauer, se basa en el efecto Mössbauer, que es la emisión o adsorción resonante de rayos gamma sin pérdida de energía por retroceso [69].

Para el análisis por espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente se utilizó un espectrómetro convencional Mössbauer en la modalidad de transmisión, con una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh, y 25 mg de muestra en polvo en un portamuestra de 1,0 cm de diámetro interno. Para la obtención de los espectros Mössbauer a baja temperatura (110 K) se utilizó 100 mg de muestra en polvo en un portamuestra de 1,0 cm de diámetro interno. El ajuste de los espectros se realizó con el programa Normos [70] versión 19.02.1995. La información que contiene el espectro Mössbauer experimental debe ser extraída calculando los parámetros hiperfinos. Se realiza un análisis numérico de ajuste del espectro experimental donde se propone un modelo físico para el espectro observado y se va iterando los parámetros hasta obtener un buen ajuste de los datos experimentales. Una medida de la bondad del ajuste está dada por el valor de χ^2 . El propósito del método consiste en reducir χ^2 al mínimo. Cada sitio cristalino está caracterizado por valores únicos de los parámetros y la suma de todos los sitios iguales dará origen a un subespectro descrito por los valores de dichos parámetros. Cuando la muestra presenta un grado de cristalinidad variable y/o sustituciones isomórficas, los valores de los parámetros hiperfinos no son únicos sino que cubren un cierto rango de valores y, por lo tanto, el ajuste por un subespectro único para un compuesto no es satisfactorio. En este caso es conveniente el uso de un programa que aplica distribuciones de valores de los parámetros. Por lo tanto, en el ajuste por sitios cristalinos como por distribuciones, el número de

parámetros que es posible ajustar está limitado en la práctica por cada programa y ello influye en el modelo de ajuste que es posible proponer.

4.2.5 MAGNETOMETRÍA

Para la caracterización magnética de las nanopartículas se utilizó un Magnetómetro de Gradiente Alternante (AGM) MicroMagTM 2900 fabricado por Princeton Measurements, instalado en el CINVESTAV Saltillo- México, con rangos de medidas que van desde 1 μ emu a 5 μ emu, con sensibilidad de hasta 10 nemu y desviación estándar de 1 nemu por segundo. Para la adquisición de las medidas se utilizaron cantidades muy pequeñas de masa de las muestras secas y en polvo (entre 1 y 3 mg). Se trabajó a temperatura ambiente y se aplicaron campos de 0,3 kOe, 1 kOe y 12 kOe.

4.2.6 FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR ENERGÍA DISPERSIVA

Para la caracterización elemental de las nanopartículas, se utilizó un equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva FRX-ED, fabricado por la compañía AMPTEK que utiliza un tubo de rayos X con blanco de plata, operado a 30 kV y 25 μ A, y un detector de Si-PIN de estado sólido y 7 mm² de área. Para el haz de radiación primaria incidente se utilizó un colimador de 2 mm de diámetro interno. Se trabajó con ángulos de 45° tanto para el haz incidente como para la detección del haz saliente. Para el arreglo experimental del equipo se utilizó una geometría vertical. La calibración en energía de los rayos X detectados se realizó con una muestra patrón de suelos, San Joaquín 2709 a. Se trabajó en una atmósfera de aire a la temperatura de trabajo del ambiente (20° C). El sistema de detección posee un colimador de 3 mm de diámetro interno y 4 mm de longitud. Su sensibilidad es de 10 ppm en casos favorables.

4.2.7 POTENCIAL ZETA

El potencial zeta es una propiedad física que es exhibida por cualquier partícula en suspensión. Esto puede ser usado para optimizar la formulación de las suspensiones y emulsiones. Conociendo el potencial zeta puede reducirse el tiempo necesario para producir formulaciones triviales. Esto también ayuda a predecir estabilidad a largo tiempo.

El desarrollo de una carga neta en la superficie de una partícula afecta la distribución de los iones en la región interfacial que la rodea, resultando en un incremento en la concentración de iones de contorno, iones de carga opuesta a la de la partícula se localizan cerca de la superficie. Así una doble carga existe rodeando cada partícula.

En la capa líquida que rodea la partícula existen dos partes; una región interna (capa Stern) donde los iones están fuertemente ligados y una región externa (capa difusa) donde están menos asociados. Dentro de la capa difusa existe una noción de ligando interno en el cual los iones y partículas forman una entidad estable. Cuando una partícula se mueve (por ejemplo por gravedad) los iones dentro de la frontera se mueven con ésta. Los iones más allá de la frontera permanecen en el bulk dispersante. El potencial en esta frontera es el potencial zeta (superficie de corte hidrodinámico, Fig. 10).

La magnitud del potencial zeta da un indicador de la estabilidad del potencial del sistema coloidal. Si todas las partículas en suspensión tienen un gran potencial zeta positivo o negativo entonces ellas tenderán a repelerse y no existirá tendencia a que las partículas se unan. Sin embargo, si las partículas tienen bajos valores de potencial zeta entonces no existirá fuerza para prevenir que las partículas se unan y floculen. La línea general que divide una suspensión estable de una inestable es generalmente entre +30 a -30 mV. Partículas con potencial zeta más positivas que +30 mV o más negativas que -30 mV son consideradas estables. Sin embargo, si las partículas tienen una densidad diferente se forma el dispersante, ellas eventualmente se sedimentarán formando un empaquetamiento cerrado (e.d como un pastel duro).

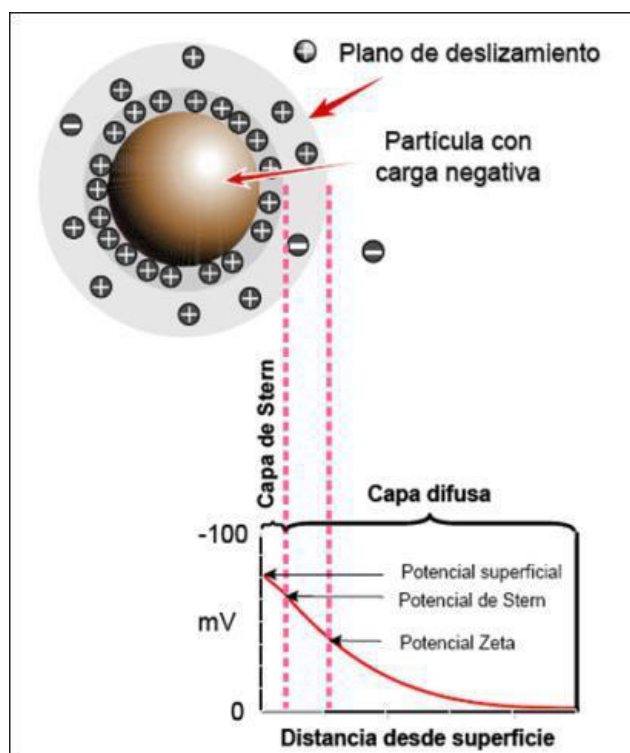


Figura 10. Representación esquemática del potencial zeta

4.2.7.1 FACTORES QUE AFECTAN EL POTENCIAL ZETA

1. pH

En medios acuosos, el pH de la muestra es uno de los factores más importantes que afecta su potencial zeta. Un valor de potencial zeta sobre sí mismo sin definir las condiciones de la solución es un valor virtual sin significado. Imaginemos una partícula en suspensión con un potencial zeta negativo. Si más alcalina es la suspensión entonces la partícula tiende a adquirir más carga negativa. Si la suspensión es ácida entonces se alcanzara un punto donde la carga será neutralizada. Por lo tanto, la curva de potencial zeta versus pH, será positiva para valores bajos de pH y negativa para valores altos de pH. Podría existir un punto donde la curva pase a través de un potencial zeta cero, este punto es llamado punto isoeléctrico y es muy importante desde un punto de vista práctico. Este es normalmente el punto donde el sistema coloidal es menos estable.

2. Conductividad

El espesor de la doble capa (k^{-1}) depende de la concentración de iones en la solución y puede ser calculada de la fuerza iónica del medio. Cuando más grande es la fuerza iónica, la doble capa se comprime más. La valencia de los iones también influye en el espesor de

la doble capa. Un catión trivalente como el Al^{3+} comprimirá la doble capa en mayor grado en comparación con un catión monovalente como el Na^+ . Los cationes inorgánicos pueden interactuar con las superficies cargadas de una de las siguientes maneras: (i) los cationes se adsorben sin afectar el punto isoeléctrico, (ii) los cationes se adsorben y cambian el valor del punto isoeléctrico. La adsorción específica de cationes sobre la superficie de las partículas, aun a bajas concentraciones, puede tener un efecto dramático sobre el potencial zeta de la dispersión de las partículas. En algunos casos la adsorción de cationes específicos puede llevar a invertir la carga de la superficie.

3. Concentración de componente formulada

El efecto de la concentración de una componente formulada sobre la medida del potencial zeta puede dar información para ayudar a formular un producto con máxima estabilidad. Conocer la influencia de los contaminantes sobre el potencial zeta de una muestra puede ser una poderosa herramienta. Por ejemplo, en la formulación de productos resistentes a la floculación.

4.2.7.2 EFECTOS ELECTROKINÉTICOS

Una importante consecuencia de la existencia de cargas eléctricas sobre la superficie de las partículas es que ellas interactúan con el campo eléctrico aplicado. Estos efectos son colectivamente definidos como efectos electrocinéticos. Existen cuatro efectos distintivos dependiendo de la manera en la cual el movimiento es inducido. Ellos son:

- ✓ Electroforesis: el movimiento de una partícula cargada en suspensión relativo al líquido, bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado.
- ✓ Electroósmosis: el movimiento de un líquido relativo a una superficie de carga estacionaria bajo la influencia de un campo eléctrico.
- ✓ Potencial de chorro: es el campo eléctrico generado dentro de un líquido que es forzado a pasar a una carga superficial estacionaria.
- ✓ Potencial de sedimentación: es el campo eléctrico generado cuando las partículas cargadas sedimentan.

4.2.7.3 ELECTROFORESIS

Cuando un campo eléctrico es aplicado a través de un electrolito, las partículas cargadas suspendidas en el electrolito son atraídas hacia el electrodo de carga opuesta. Las fuerzas de viscosidad actúan sobre las partículas en oposición al movimiento. Cuando el equilibrio es alcanzado entre estas dos fuerzas opuestas, las partículas se mueven con velocidad constante.

La velocidad depende fuertemente del campo eléctrico o de la diferencia de voltaje, la constante dieléctrica del medio, la viscosidad del medio y el potencial zeta. La razón de la velocidad de una partícula al campo eléctrico aplicado es referenciada como su movilidad electroforética. El potencial zeta está relacionado a la movilidad electroforética (U_E) por la ecuación de Henry:

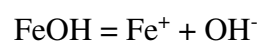
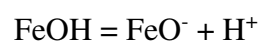
$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(\kappa a)}{3\eta}$$

Donde z es el potencial zeta, ε es la constante dieléctrica, η es la viscosidad y $f(\kappa a)$ es la función de Henry. La inversa del parámetro κ es tomado como una medida del espesor de la doble capa eléctrica, el parámetro a es el radio de la partícula. Por lo tanto, κa mide la relación entre el radio de la partícula y el grosor de la doble capa eléctrica. Determinaciones electroforéticas del potencial zeta son comúnmente hechas en medios acuosos y concentraciones electrolíticas moderadas.

4.2.7.4 CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES DE LOS ÓXIDOS DE CATIONES METÁLICOS

Los complejos hidroxilo superficiales M-OH se ionizan en contacto con el H₂O, dando lugar a especies cargadas negativas o positivas, dependiendo del pH del medio. Estas especies cargadas son responsables de la carga superficial neta de las partículas de óxidos metálicos en medio acuoso. Estos grupos son muy reactivos y ya que poseen pares de electrones e hidrógenos disociables pueden reaccionar con ácidos y bases. Por esto los óxidos metálicos en medio acuoso se pueden comportar como sustancias anfóteras (aquella que puede reaccionar, como ácido o como una base). En medio acuoso las partículas de magnetita están hidratadas en su superficie y su superficie está completamente cubierta por grupos

FeOH. Estos sitios hidrolizados pueden desasociarse liberando H^+ y OH^- , dejando la superficie cargada positivamente o negativamente.



CAPÍTULO V

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Para la caracterización estructural y morfológica de las muestras en polvo se utilizó un microscopio de transmisión de alta resolución (MET-HR) modelo Titan 80-300.

La imagen obtenida para la muestra NPs de magnetita se muestra en la Fig. 11.

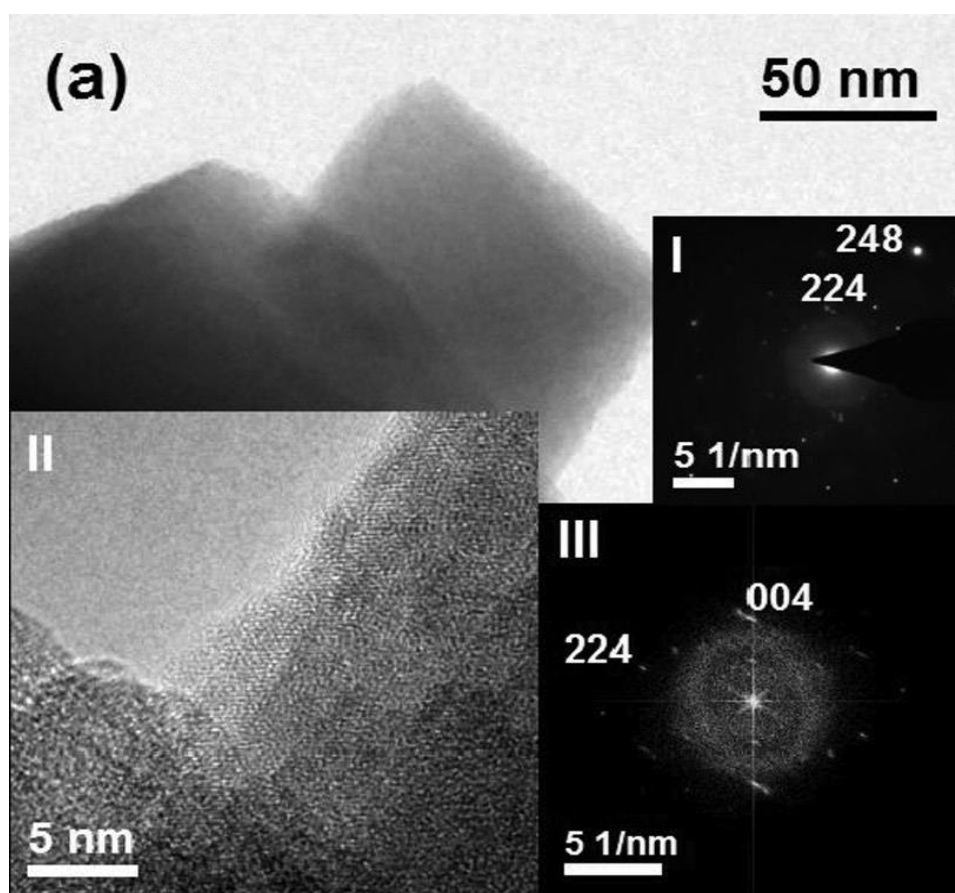


Figura 11. Imagen de microscopia electrónica de transmisión (MET) de la muestra de magnetita.

En el inserto (derecha) se muestra el patrón de difracción de electrones.

La Fig. 11 muestra el análisis de una imagen MET del borde de dos partículas de magnetita superpuestas. El recuadro I muestra el patrón de difracción de área selecta (SAED siglas en ingles) de las partículas que se pueden indexar a los planos (224) y (248) de la estructura cristalina cristal espinel inversa de la magnetita con el grupo espacial $Fd\bar{3}m$. El recuadro II muestra la interfase entre las dos partes y la transformada rápida de Fourier (FFT siglas en ingles), en el recuadro III se muestra el patrón de puntos indexado a los planos de cristal (224) y (004) de la magnetita. Un patrón adicional de anillo difuso en III es atribuible a la estructura desordenada en la superficie de las partículas, que puede ser debido a la adsorción de grupos citrato adsorbidos en la superficie de las partículas de magnetita.

Para el caso de las NPstT, sólo se presenta la caracterización estructural y morfológica de las NPstT a 30 min de maghemita, como se muestra en la Fig. 12. a.

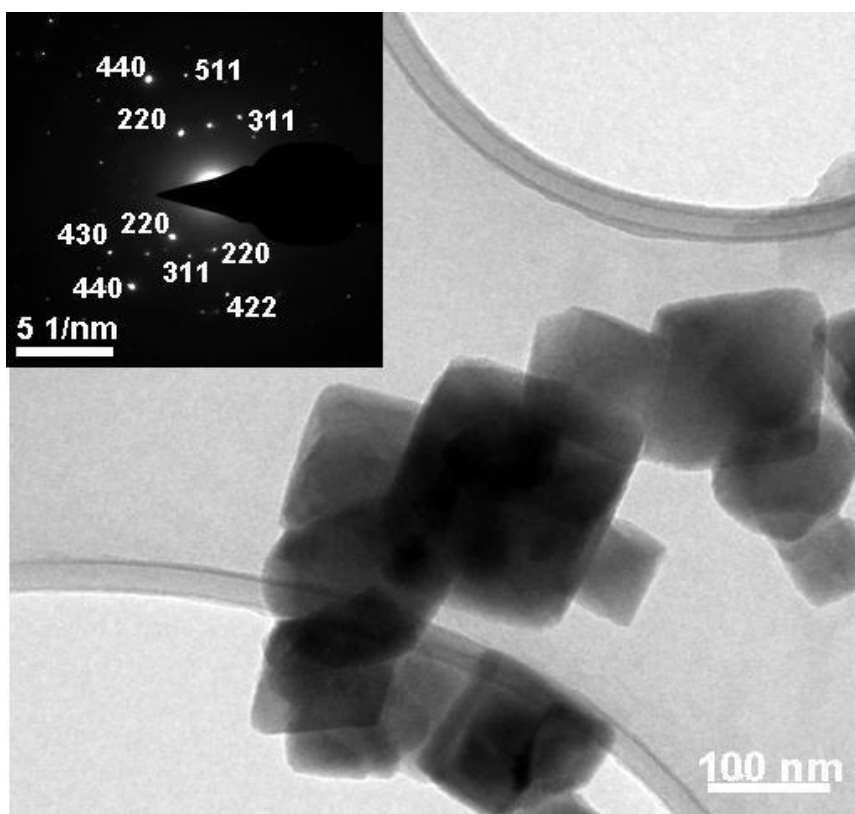


Figura 12a. Imagen de microscopía electrónica de transmisión (MET) correspondiente a las NPstT 30 min de maghemita. En el inserto se muestra el patrón de difracción de electrones.

La Fig. 12a muestra la imagen MET de las NPstT 30 min de maghemita, se observan partículas facetadas con tamaños dispersos que van desde 80 a 170 nm. En el inserto se

muestra el patrón de difracción de electrones de área selecta de las partículas (SAED por sus siglas en inglés), se observa un conjunto de puntos que se indexan a la estructura cúbica de maghemita (ficha PDF # 39-1346); los puntos de difracción mayormente encontrados son los de los planos (220), (440) y (311).

La Fig. 12b muestra los resultados más detallado de una partícula de maghemita NPsTT 30 min en forma de lámina de 180 nm. El patrón SAED indica que se trata de una partícula monocristalina de maghemita, los planos (220) y (440) corresponden a una maghemita cúbica. Los insertos en la figura muestran imágenes MET de alta resolución; se puede distinguir las columnas atómicas de los planos (220) que determinan que efectivamente se trata de una partícula de maghemita cúbica. En el inserto inferior izquierdo, se puede observar que en el borde de la lámina se encuentra una leve dislocación debida a la formación de una terraza en dicho borde. Se puede observar que las transformadas de Fourier de las imágenes exhiben la misma dirección que el patrón SAED de la misma partícula.

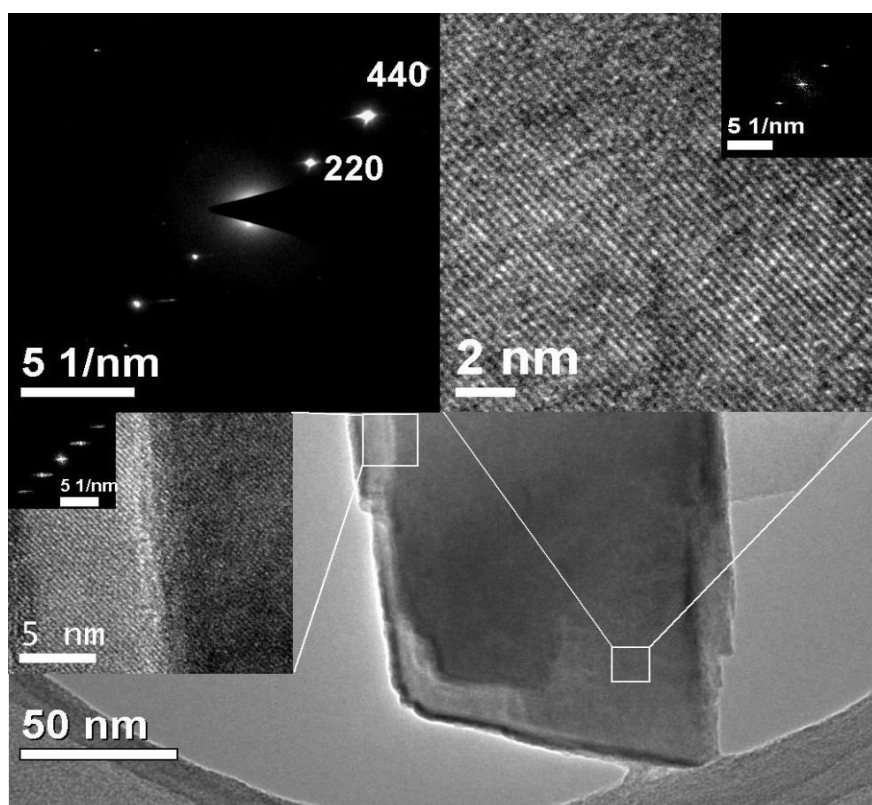


Figura 12b. Muestra los resultados a detalle de una partícula monocristalina de una partícula de maghemita NPsTT 30 min

5.2 DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X

Se tomaron difractogramas de rayos X a todas las muestras con radiación Cu-K α de $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, operando a 40 kV y 40 mA. Las muestras fueron preparadas en polvo; para que los cristalitas estén aleatoriamente orientados. Estas muestras fueron analizadas entre 10 y 80 grados 2θ con pasos de $0,04^\circ \times 4\text{s}$ por paso.

Para mejor entendimiento durante la etapa de la síntesis de la muestra precursora (NPs de magnetita), se tomo una muestra a los 60 min de iniciada la síntesis, la cual se analizó y se rotulo como NPsI. El difractograma obtenido se muestra en la Fig. 13, del análisis del difractograma se evidencia la presencia de fases de magnetita, goethita y oxihidróxido de hierro, estas fases presentan picos de difracción anchos y de baja intensidad, lo que puede estar asociado a la pobre cristalización del material, y/o pequeños tamaños de partículas. En esta etapa de la síntesis se muestra ya la formación del material precursor que es la magnetita identificada con número de PDF 39-1346.

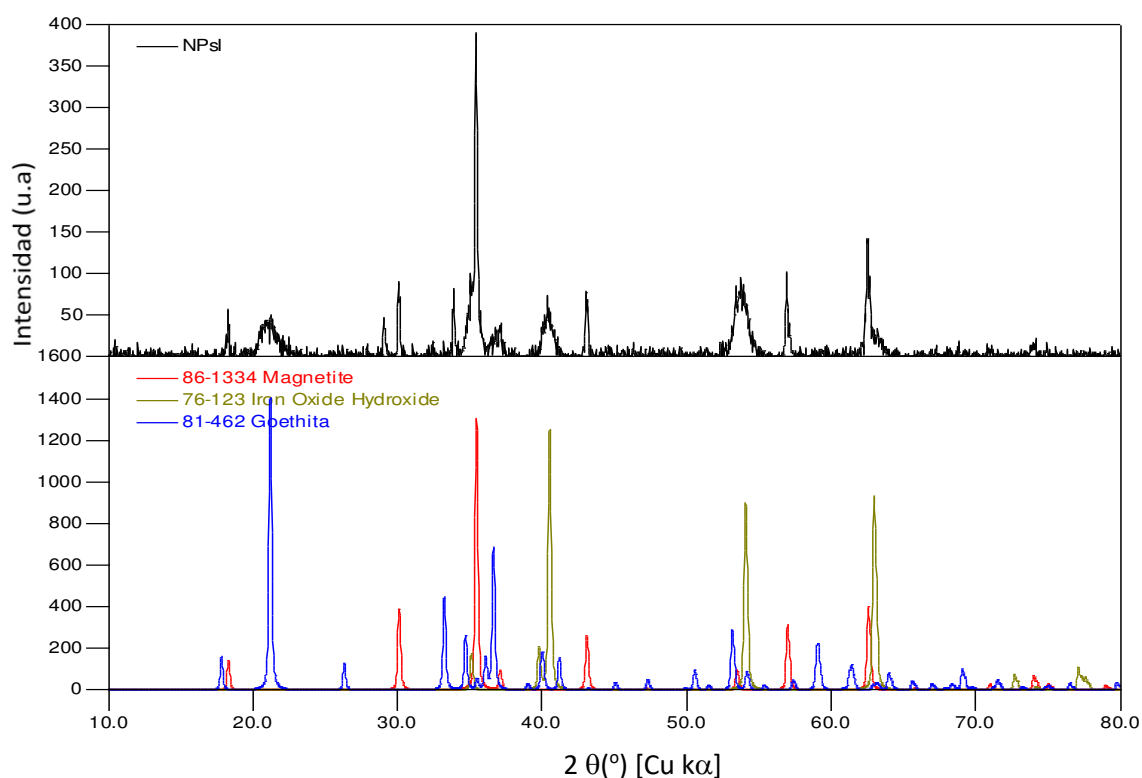


Figura 13. Difractograma de la muestra NPsI

La Fig. 14 muestra el análisis del difractograma correspondiente a la muestra NPs de magnetita, todos los picos de difracción están indexados en una estructura espinel cúbica de grupo espacial Fd-3m para magnetita, con número de PDF 86-1360, igual a la fase ya presente en la muestra NPs.

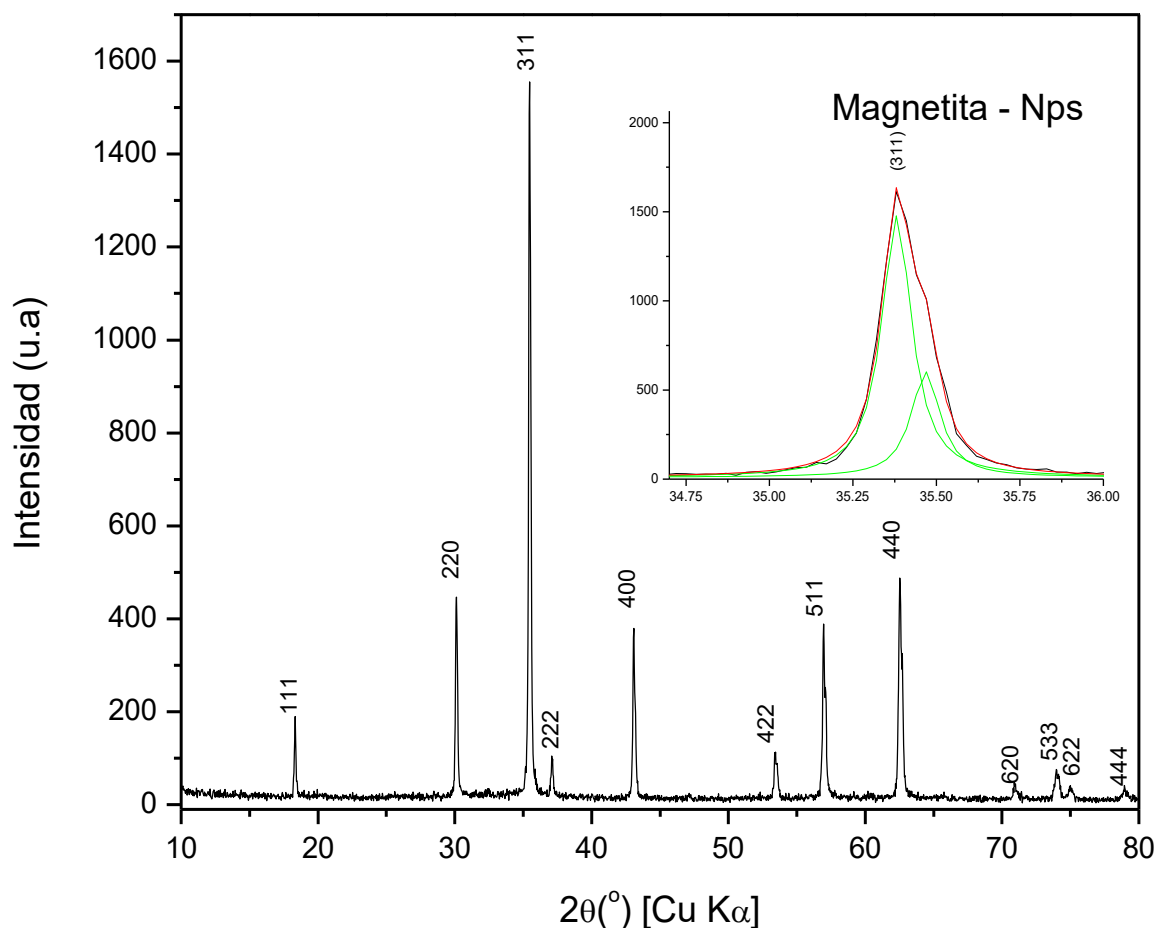


Figura 14. Difractograma de la muestra NPs, los picos de difracción están asignados a sus respectivos planos cristalográficos (hkl). En la parte superior derecha se muestra la deconvolución del pico característico del plano (311)

Para el caso de las muestras NPsTT obtenidas térmicamente a diferentes tiempos de exposición del material precursor (NPs de magnetita), todos los patrones de difracción, se muestran en la Fig. 15; estas muestras fueron indexadas en una estructura espinel cubica de grupo espacial $P4_132$ de maghemita, con número de PDF 39-1346. Se determinaron las distancias interplanares (d), a partir de las posiciones angulares de los picos de difracción de los difractogramas de cada una de las muestras (NPs y las NPsTT), aplicando la ley de

Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Estos valores se muestran en la Tabla 4, conjuntamente con los valores de distancia interplanar de los patrones indexados de las fichas cristalográficas (PDF 86-1360 y 39-1346).

El parámetro de red en cada una de las muestras fue calculado a partir del valor de la distancia interplanar del plano cristalográfico (311), con la ayuda de la ecuación (10)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (7)$$

Las posiciones de los picos de difracción obtenidos para cada una de las muestras y los valores del parámetro de red (a) obtenidos, como se muestra en la Tabla 5, están en concordancia con los patrones estructurales de las fichas cristalográficas ya citadas.

Cabe mencionar que en los difractogramas correspondientes a las muestras tratadas a 60 y 90 min (ver Fig. 15), se observa un ligero incremento en las intensidades de las reflexiones; esto puede ser atribuido a una posible orientación preferencial, produciendo cambios en las intensidades relativas de los picos característicos. Así mismo, este incremento en las intensidades se podría atribuir a un incremento en el tamaño $\tau_{(311)}$ del cristalito, pero en este trabajo esto queda descartado al obtenerse valores similares de los tamaños de cristalito, que fueron calculados a partir de la medida a mitad de altura del ancho del pico que correspondiente a la línea de reflexión más intensa del plano (311) de la maghemita, usando la ecuación de Scherrer [71].

$$\tau_{(311)} = \frac{K\lambda}{\beta\cos(\theta)} \quad (8)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (1,54056 Å), β es el ancho de pico a mitad de altura, θ la posición angular y K es el factor de forma, el cual es aproximadamente 0,90 para la magnetita y maghemita [72]. Los valores de θ y β para ambas muestras (NPs y NPsTT) fueron obtenidos usando dos funciones lorentzianas correspondientes a los rayos-X $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ de la radiación de Cu; ver Fig. 14 y Fig. 15. Estos valores se determinaron con la ayuda del programa Origin versión 8.0. Los resultados obtenidos de este análisis son mostrados en las Tablas 4 y 5. De estos resultados puede concluirse que el tamaño de cristalito de las partículas NPsTT no depende del tiempo de tratamiento térmico.

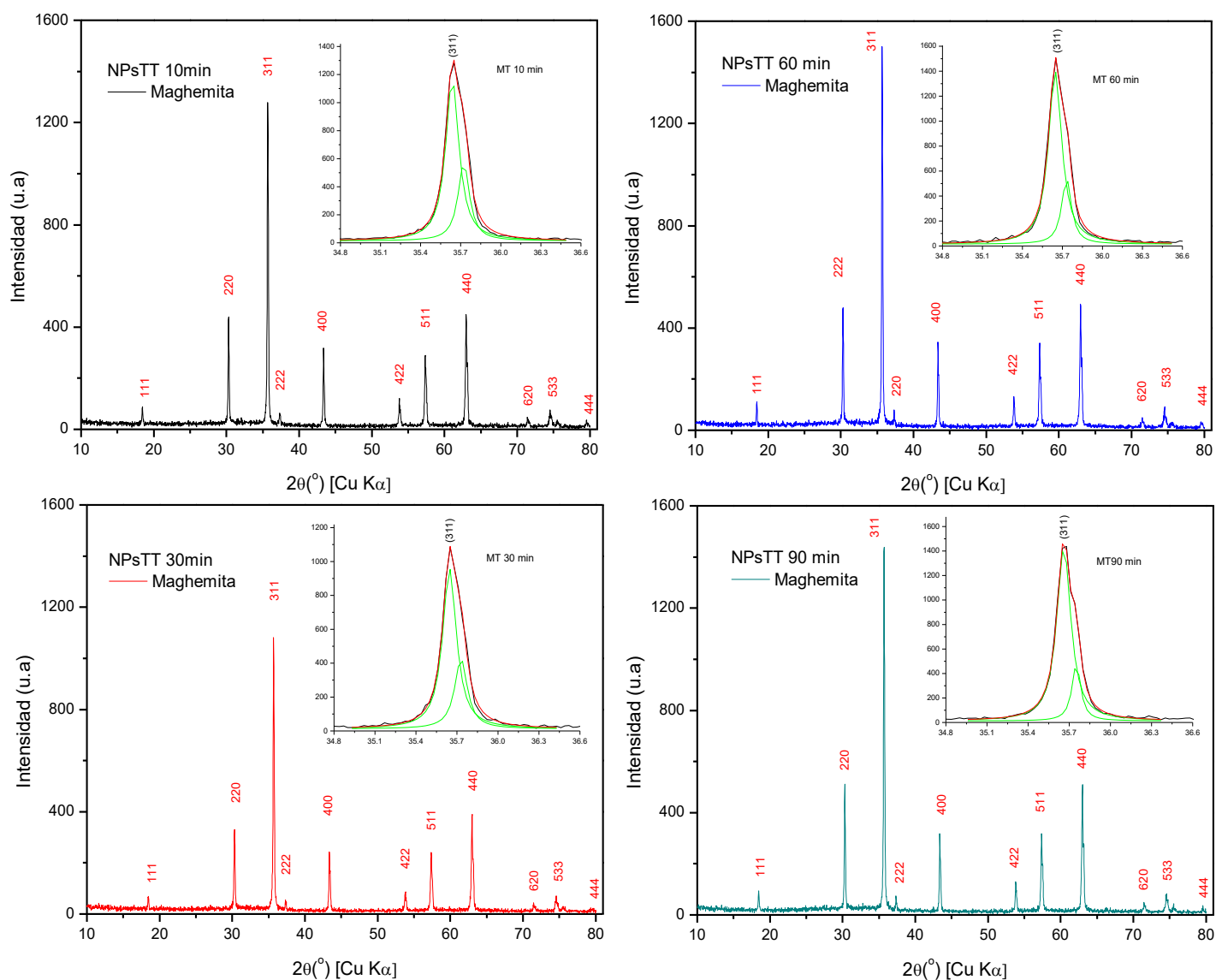


Figura 15. Difractogramas de las muestras NPsTT a diferentes tiempos de tratamiento térmico. A cada pico de difracción se le ha asignado su respectivo plano cristalográfico (hkl). En la parte superior derecha se muestra la deconvolución del pico característico del plano (311)

Tabla 4. Valores de las distancias interplanares (d) para los diferentes planos cristalográficos y las posiciones angulares ($2\theta^0$) de cada pico de difracción de las muestras NPs y NPsTT.

Muestra NPs			
Planos	$2\theta^0$	$d_{\text{calculado}} \text{ (nm)}$	$d_{\text{ficha}} \text{ (nm)}$
220	30,07	0,2969	0,2970
311	35,39	0,2534	0,2534
400	43,01	0,2101	0,2100
511	56,87	0,1618	0,1617
440	62,46	0,1486	0,1485
Muestra NPsTT			
Planos	$2\theta^0$	$d_{\text{calculado}} \text{ (nm)}$	$d_{\text{ficha}} \text{ (nm)}$
220	30,27	0,2945	0,2953
311	35,64	0,2515	0,2517
400	43,34	0,2086	0,2088
511	57,30	0,1607	0,1607
440	62,95	0,1475	0,1476

Tabla 5. Valores de las posiciones angulares ($2\theta^0$), tamaño de cristalitos (τ) y parámetro de red (a), para cada una de las muestras NPs y NPsTT.

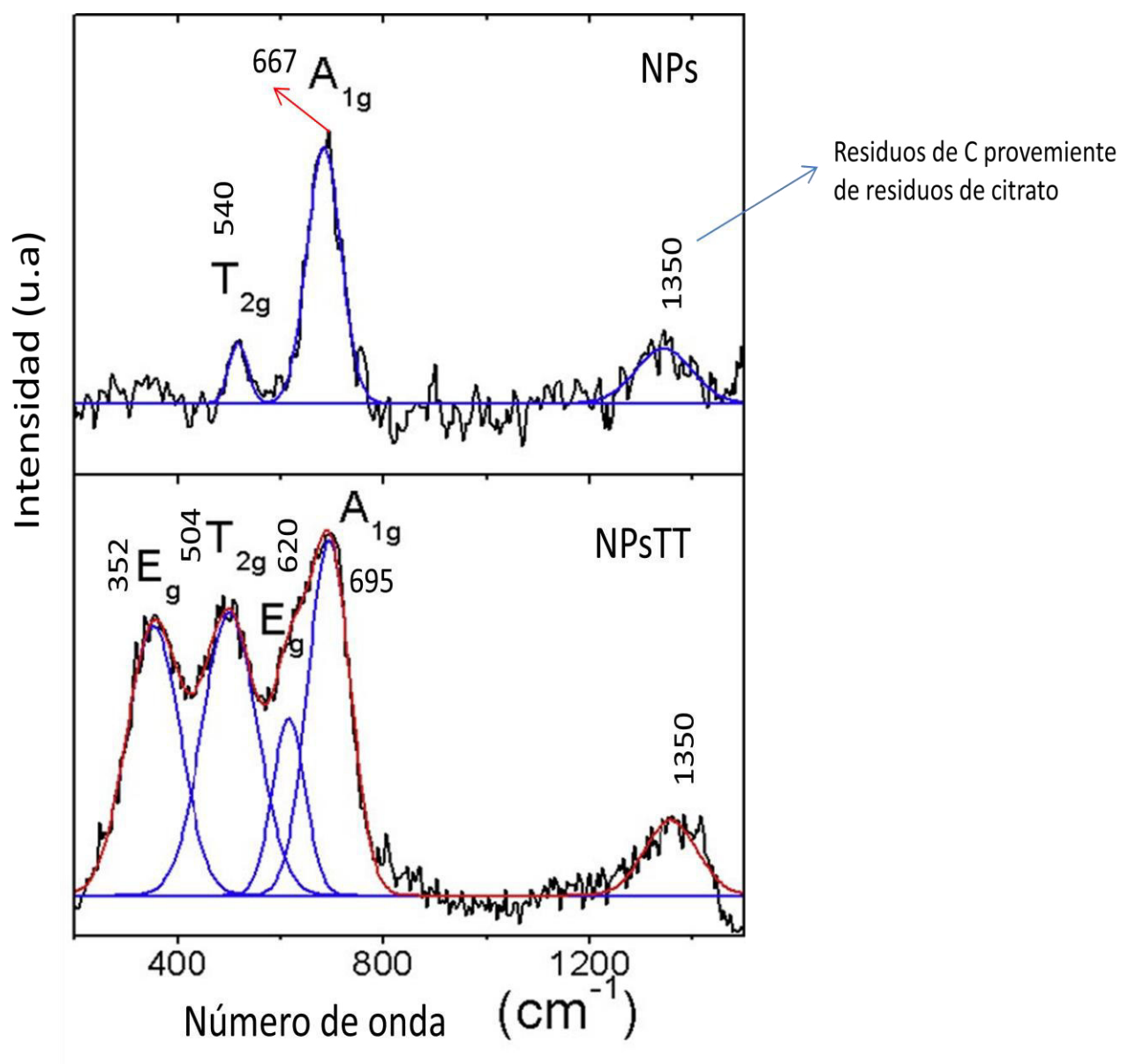
Muestras	$2\theta^0$	$\tau \text{ (nm)}$	$a \text{ (nm)}$	$a_{\text{ficha}} \text{ (nm)}$
NPs	35,38	75,23	0,8404	0,8403
NPsTT 10min	35,64	68,90	0,8357	0,8352
NPsTT 30min	35,64	67,74	0,8357	0,8352
NPsTT 60min	35,64	68,35	0,8357	0,8352
NPsTT 90min	35,66	67,58	0,8357	0,8352

5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los espectros Raman fueron tomados en un equipo convencional marca Witec CRC 200 con un laser de longitud de onda de 514,5 nm. Para minimizar el cambio estructural promovido por el laser, se utilizó una potencia menor de 0,7 mW para la caracterización de las muestras [73].

En los casos de la maghemita y magnetita se espera observar cinco modos vibracionales, y sus espectros Raman de ambas fases cristalinas son útiles para discriminar entre ellas. La Fig. 16 muestra los espectros Raman de las muestras de magnetita NPs y maghemita NPsTT 30 min, donde se pueden observar notables diferencias entre ellas. Típicamente, la magnetita presenta un modo vibracional más intenso a 667 cm^{-1} que corresponde al modo vibracional A_{1g} , conjuntamente con modos vibracionales de menor intensidad T_{2g} y E_g a 540 y 306 cm^{-1} respectivamente [74]. Frecuentemente, submicropartículas de magnetita muestran un intenso modo vibracional A_{1g} [74]. Se conoce que las frecuencias de vibración de los modos vibracionales varían con diferentes factores, tales como: el método de preparación de la muestra y la distribución de las vacancias en la celda cristalina [74,75].

Aunque existen algunas discrepancias respecto a la asignación de los modos vibracionales Raman, los cuales, de acuerdo a la literatura [74,75] se observan a 352 cm^{-1} (E_g), 504 cm^{-1} (T_{2g}), 620 cm^{-1} (E_g) y 695 cm^{-1} (A_{1g}). El espectro Raman obtenido de la muestra NPs de magnetita presenta dos modos vibracionales T_{2g} y A_{1g} , mientras que el espectro Raman obtenido de la muestra de maghemita NPsTT 30 min es similar al reportado en la literatura, ambos espectros se muestran en la Fig. 16. Cabe mencionar, que ambos espectros obtenidos presentan una banda ancha, aproximadamente a 1350 cm^{-1} , la cual puede ser asignada a residuos de citrato quemado, que fue utilizado durante el proceso de la síntesis.



La Figura 16. Muestra los espectros Raman y su deconvolución de las muestras NPs de magnetita y maghemita (NPsTT 30 min)

5.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Para el análisis por espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente se utilizó un espectrómetro convencional Mössbauer en la modalidad de transmisión, con una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh, y 25 mg de muestra en polvo en un portamuestra de 1,0 cm de diámetro interno. El ajuste de los espectros se realizó con el programa Normos [70] versión 19.02.1995. La información que contiene el espectro Mössbauer debe ser extraída calculando los parámetros hiperfinos que caracterizan cada sitio estructural que ocupan los átomos de Fe por un proceso de regresión estadística no lineal multiparamétrica. Una medida de la bondad del ajuste del espectro está dada por el valor del parámetro estadístico χ^2 ; el método consiste en reducir χ^2 al mínimo. Cada sitio cristalino está caracterizado por valores únicos de los parámetros hiperfinos y la suma de los efectos de todos los átomos de Fe en sitios iguales dará origen a un subespectro descrito por los valores de dichos parámetros. Cuando la muestra presenta un grado de cristalinidad variable y/o sustituciones isomórficas, los valores de los parámetros hiperfinos para sitios equivalentes no son únicos sino que cubren un cierto rango de valores y, por lo tanto, el ajuste por un subespectro único para un compuesto no es satisfactorio. En este caso es conveniente el uso de un programa que aplica distribuciones de valores de los parámetros. Por lo tanto, en el ajuste por sitios cristalinos como por distribuciones, el número de parámetros que es posible ajustar está limitado en la práctica por cada programa y ello influye en el modelo de ajuste que es posible proponer.

Es conocido que la magnetita Fe_3O_4 y la maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tienen similares propiedades físicas y estructuras cristalinas, con parametros de celda unitaria cúbica de $a = 8,39 \text{ \AA}$ y $8,35 \text{ \AA}$ respectivamente, conteniendo 32 átomos de oxígeno, en 8 sitios tetraedrales y 16 sitios octaedrales. Los estados de valencia, población y distribución de los cationes en sus redes son equivalentes. En el caso del Fe_3O_4 , la distribución de cationes en los intersticios tetraedrales y octaedrales son completamente inversas; la fórmula química de la magnetita estequiométrica puede ser escrita como $(8\text{Fe}^{3+})_{\text{tetra}}(8\text{Fe}^{2+} + 8\text{Fe}^{3+})_{\text{oct}}32 \text{ O}^{-2}$. En magnetitas no estequiométricas ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$), las vacancias son predominantemente localizadas en sitios octaedrales; es decir, si \square denota la vacancia se puede escribir $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tetra}}(\text{Fe}^{2+}_{(1-3x)} + 8\text{Fe}^{3+}_{(1+2x)\square})_{\text{oct}} \text{O}_4$. Mientras que, en la estructura de la maghemita, $2\frac{1}{3}$ de átomos de Fe^{3+} están estadísticamente distribuidos en 8 posiciones tetraedrales y en 16 posiciones octaedrales de la celda unitaria espinel. Es decir, la fórmula química de la maghemita es $(8\text{Fe}^{3+})_{\text{tetra}}(40/3\text{Fe}^{3+} + 8/3\square)_{\text{oct}}32 \text{ O}^{-2}$.

Debido a la completa inversión de los iones de hierro con diferentes valencias pero con posiciones cristalográficas equivalentes y con longitudes favorables del ligando metal – oxígeno ($D < 3\text{\AA}$), en el caso de magnetita, en un catión de $\text{Fe}^{2+} (3d^6)_{\text{oct}} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} (3d^5)_{\text{oct}}$, se observa la transferencia de un electrón 3d. Muchas de las propiedades inusuales de la magnetita se deben a este “salto electrónico”; estos electrones “saltarines” tienen una movilidad que depende fuertemente de la temperatura [75].

Se realizaron mediciones Mössbauer a temperatura ambiente (TA) para la muestra en la etapa de síntesis inicial (NPsl), síntesis final (muestra precursora NPs de magnetita) y los productos finales de la muestra NPs tratada térmicamente a diferentes tiempos de exposición (NPsTT). El modelo de ordenamiento magnético empleado para los ajustes Mössbauer considera la presencia de sitios magnéticos y además fue necesario incluir una distribución de campo magnético hiperfino. Para estudiar el proceso de evolución durante la síntesis de las partículas NPs, se tomó una muestra a los 60 min de iniciada la síntesis; esta muestra se catalogó como NPsl. Su espectro Mössbauer tomado a temperatura ambiente se muestra en la Fig. 17. Éste fue ajustado con dos sitios magnéticos, una componente magnética usando una distribución de campo hiperfino y un doblete que fue signado a un sitio de Fe^{3+} . Uno de los sitios magnético con campo hiperfino de 48,54 T es atribuido al catión de Fe^{3+} en coordinación tetraedral y el otro sitio con campo hiperfino de 45,48 T es atribuido al catión de Fe^{2+} en coordinación octaedral de la magnetita; esta fase magnética tan sólo representa $\sim 25\%$ del área total. Los parámetros hiperfinos de esta fase magnética están bastante cercanos a los valores de la magnetita en bulk, mostrando que a una hora de iniciada el proceso de la síntesis ya tenemos aproximadamente un 25 % de magnetita formada y durante el tiempo faltante el desarrollo del proceso se acelera para obtener la muestra magnética con los parámetros hiperfinos de la muestra precursora. La componente magnética ajustada por distribución con $\delta = 0,346 \text{ mm/s}$ y $2\varepsilon = 0,05 \text{ mm/s}$ está asignada a un sitio de Fe^{3+} en coordinación octaedral; esta distribución representa un 63,11% del área total. Los valores de los parámetros hiperfinos medidos en la muestra NPsl están listados en la Tabla 6. Estos resultados muestran las transformaciones complejas y las transiciones de fase durante la síntesis.

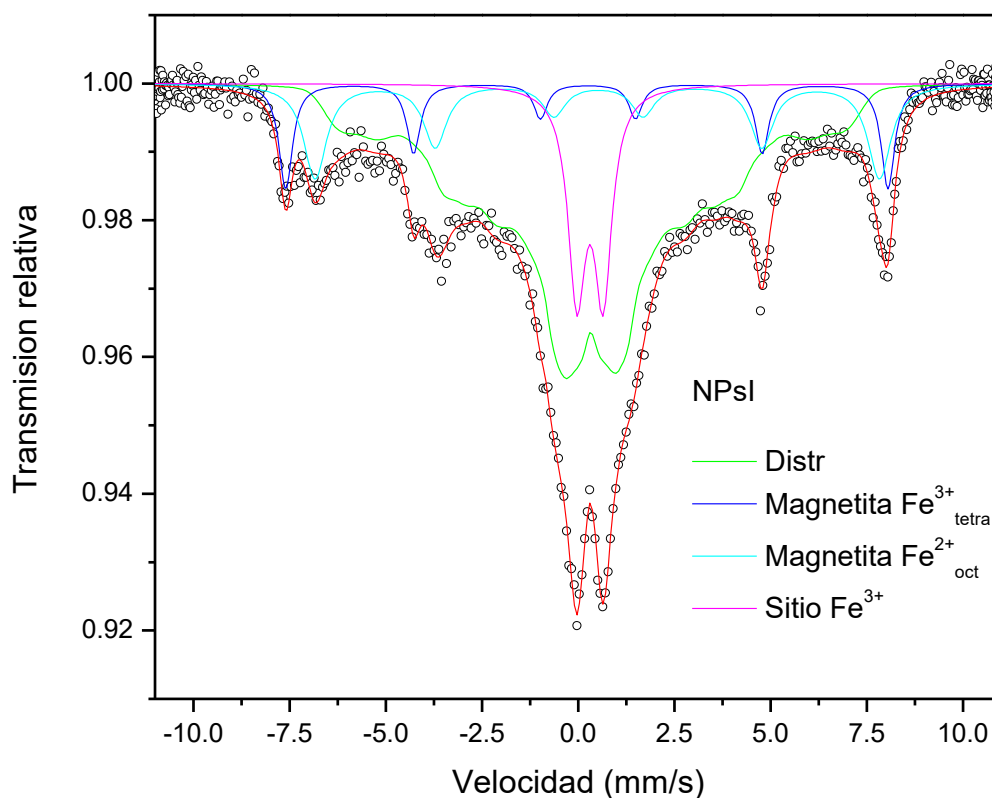


Figura 17. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra NPsl

Tabla 6. Parámetros hiperfinos Mössbauer de la muestra NPsl, medida a temperatura ambiente: corrimiento isomérico (δ) valores relativos a α -Fe, corrimiento cuadrupolar (2ϵ), desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_q), campo magnético (B_{hf}), área (A), área relativa (A).

Muestra NPsl						
Asignación	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	A (mm/s)	A (%)
Fe ³⁺ paramagnético	0,414(10)	-----	0,684(2)	-----	0,052	12,29
Fe ³⁺ (tetrahédrico)	0,344(8)	-0,023(2)	-----	48,54(20)	0,041	9,74
Magnetita						
Fe ²⁺ (octahédrico)	0,620(13)	-0,033(2)	-----	45,48(20)	0,063	14,86
Dist. Magnética	0,455(10)	0,050(10)	-----	19,89(30)	0,266	63,11

La Fig. 18 muestra el espectro Mössbauer de la muestra precursora NPs de magnetita, los parámetros hiperfinos del espectro y sus componentes medidos están listados en Tabla 7. Para el caso de las muestras NPsTT, la Fig. 19 a, b, c y d muestra los espectros Mössbauer y en la Tabla 8 se presentan los valores de sus parámetros hiperfinos. El espectro Mössbauer de la muestra precursora NPs, como se aprecia en la Fig. 18, fue ajustado con tres sitios magnéticos, dos sextetos correspondientes a los sitios tetraedral y octaedral de magnetita. El sitio magnético con campo hiperfino de 48,63 T es atribuido al catión de Fe^{3+} en coordinación tetraedral de la magnetita, el sitio magnético con campo hiperfino de 41,94 T es atribuido al catión de Fe^{3+} en coordinación octaedral de la magnetita. Estos valores hiperfinos son similares a los correspondientes de una magnetita estequiometría en bulk. La tercera componente magnética muestra parámetros hiperfinos que no pertenecen a los sitios de magnetita, este subespectro es atribuido a modificaciones estructurales superficiales de la partícula de magnetita, es decir, está relacionado a una contribución significativa de los cationes superficiales de Fe, los cuales pueden estar desprovistos de ligandos de intercambio, que representa un 13,98 % del área total del espectro.

Según la literatura [75], en una magnetita estequiométrica la relación de cationes de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ es igual a 2. Para el caso de la muestra NPs la relación de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ asignada a la magnetita tiene un valor próximo a 2; esto se puede determinar de los pesos relativos de las líneas de resonancia (A%) (ver Tabla 7). Pero la forma del espectro de la NPs es gradualmente diferente a un espectro de magnetita en bulk; en la Fig. 18 claramente se observa que la intensidad de la componente octaedral ha disminuido.

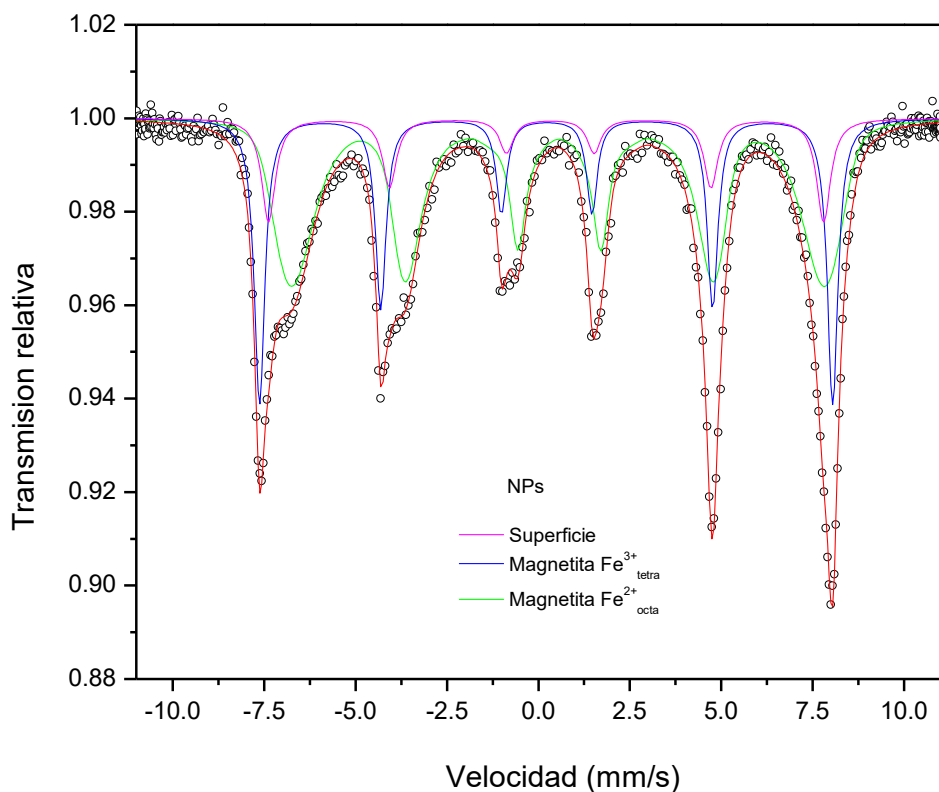


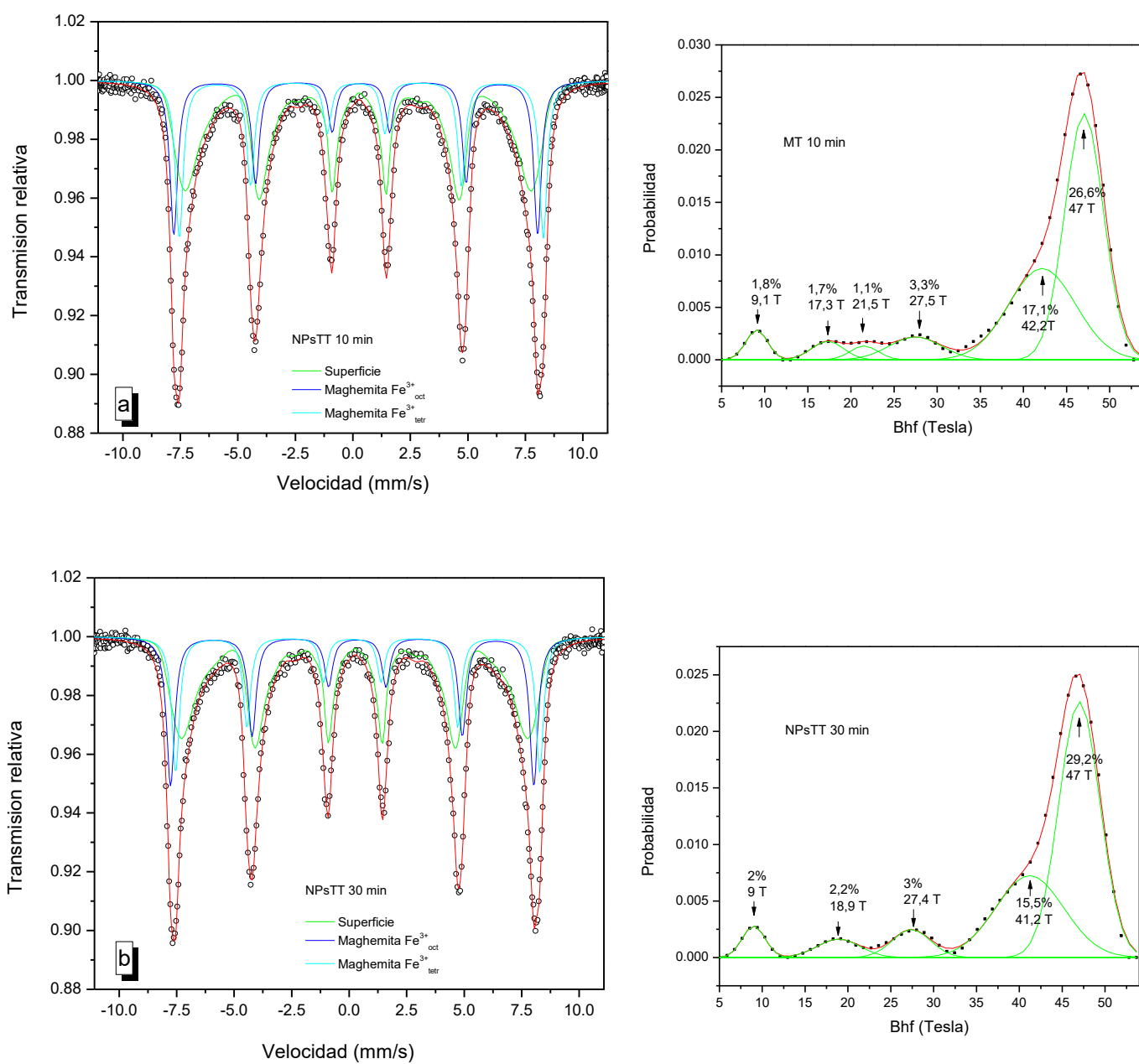
Figura 18. Muestra el espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra NPs

Tabla 7. Parámetros hiperfinos Mössbauer de la muestra NPs medida a temperatura ambiente: corrimiento isomérico (δ) valores relativos a α -Fe, corrimiento cuadrupolar (2ϵ), campo magnético (B_{hf}), área (A), área relativa (A%).

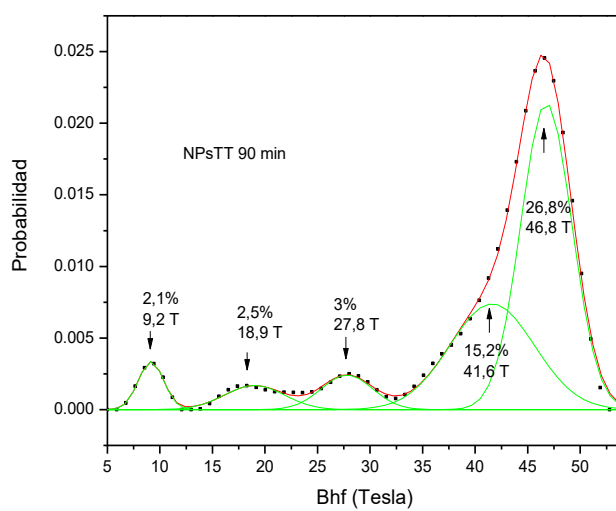
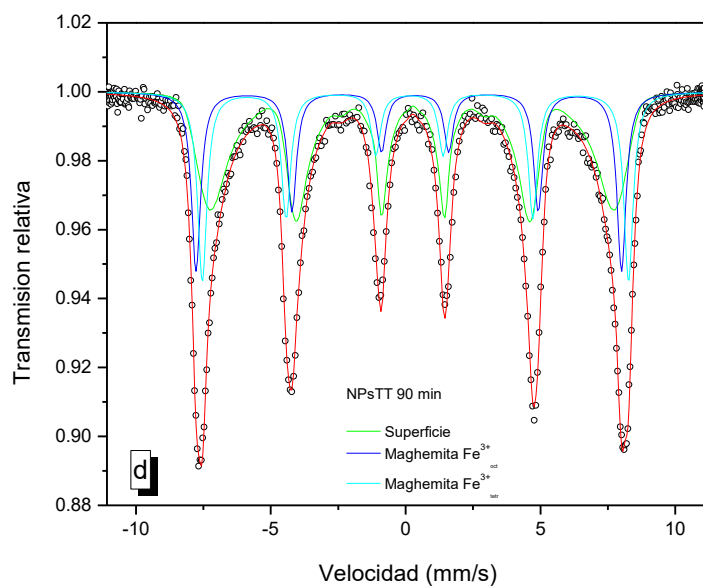
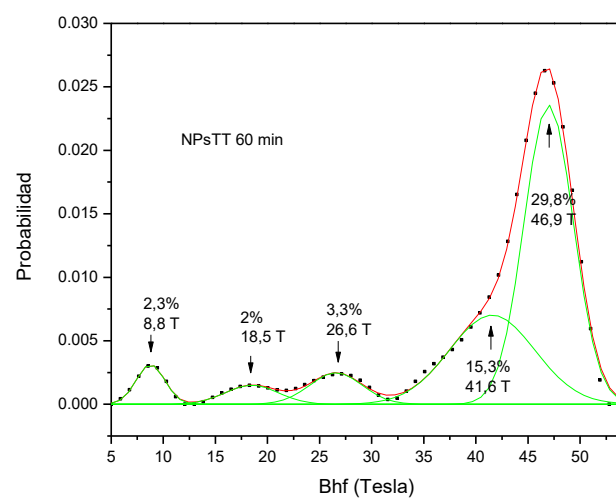
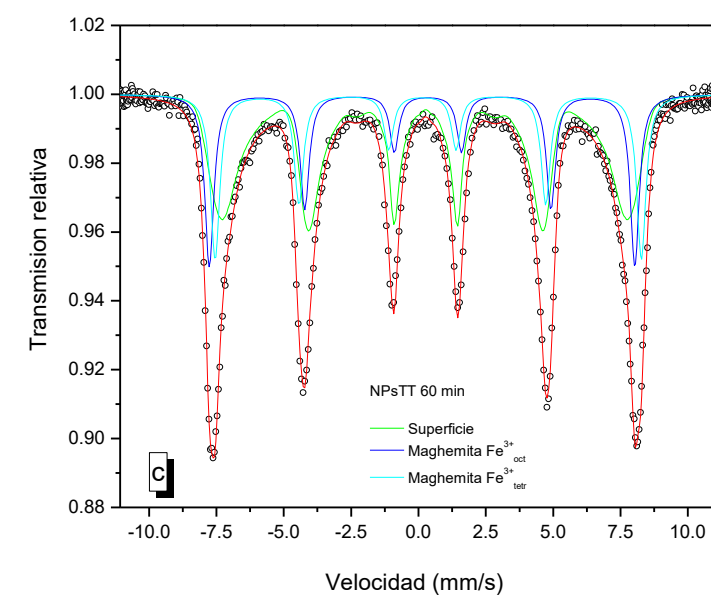
Muestra NPs					
Asignación	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s)	A(%)
Superficie	0,374(8)	-0,115(10)	47,00(6)	0,064	13,98
Fe ³⁺ _(tetraédrico)	0,329(2)	-0,017(4)	48,63(20)	0,134	29,46
Magnetita Fe ²⁺ _(octaédrico)	0,665(5)	-0,036(9)	41,94(20)	0,258	56,56

Desde la Fig. 19 a hasta la Fig. 19 d se muestran los espectros Mössbauer de los productos finales del tratamiento térmico de la NPs a 10, 30, 60 y 90 min. Los parámetros hiperfinos y sus componentes se muestran en la Tabla 8. Dichos espectros Mössbauer exhiben una característica peculiar, la cual estaría relacionada a una contribución significativa de los cationes superficiales de Fe^{3+} , los cuales están desprovistos de ligandos de intercambio. Para el ajuste de los espectros fue necesario incluir dos sitios magnéticos y una distribución de campo hiperfino. Los dos sextetos han sido asignados a cationes de Fe^{3+} en sitios tetraedrales y octaedrales de la región interna de las nanopartículas de maghemita; los parámetros hiperfinos de estos sextetos difieren de los valores reportados en maghemita en bulk [76]. En la maghemita en bulk, la simetría del hierro en los sitios tetraedrales y octaedrales causa que el corrimiento cuadrupolar sea casi nulo [40,76]. Sin embargo, en las muestras sometidas a tratamientos térmicos, las dimensiones de las partículas distorsionan la simetría de coordinación causando un incremento en el corrimiento cuadrupolar; resultados similares en nanopartículas de maghemita ya han sido reportados [76]. La distribución de campo magnético en cada una de las muestras tratadas térmicamente puede ser asignado a efectos superficiales del material, porque los parámetros hiperfinos no pertenecen a sitios magnéticos de magnetita o maghemita; la presencia de este subespectro podría ser causado por la pérdida de ligandos en la superficie de la maghemita, los cuales podrían haberse producido durante el proceso de tratamiento térmico.

De los perfiles de probabilidad de la distribución del campo hiperfino de cada muestra, se han identificado cinco campos hiperfinos de máxima probabilidad para el sitio de coordinación del hierro, a excepción de la muestra NPsTT 10 min en la que fueron identificados seis campos hiperfinos de máxima probabilidad. Estos valores, fueron obtenidos por deconvolución usando funciones gaussianas. Concluyéndose que el valor más alto de probabilidad en cada perfil de campo hiperfino corresponde a la componente de 47 T y representa $\sim 27\%$ del área total de la distribución, en el caso de las muestras NPsTT 10 y 90 min, y $\sim 30\%$ del área total de la distribución para las muestras NPsTT 30 y 60 min. Asumimos que los campos hiperfinos identificados corresponden a los cationes de hierro localizados en las regiones superficiales de las nanopartículas.



Figuras 19 a) y 19 b). Muestran los espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras NPsTT a 10min y 30 min de tratamiento térmico y sus perfiles de la probabilidad/T del campo hiperfino



Figuras 19 c) y 19 d). Muestran los espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras NPsTT a 60 min y 90 min de tratamiento térmico y sus perfiles de la probabilidad/T del campo hiperfino

Tabla 8. Parámetros hiperfinos Mössbauer de las muestras NPsTT a diferentes tiempos de tratamiento térmico, medidas a temperatura ambiente: corrimiento isomérico (δ) valores relativos a α -Fe, corrimiento cuadrupolar (2ε), campo magnético (B_{hf}), área (A), área relativa (A%).

Muestra NPsTT (tratamiento térmico 10 min)					
Asignación		δ (mm/s)	2ε (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s) A(%)
Superficie		0,359(3)	-0,045(7)	41,24(21)	0,287 51,51
Maghemita	$Fe^{3+}_{(octaédrico)}$	0,347(2)	-0,228(12)	48,99(23)	0,133 23,85
	$Fe^{3+}_{(tetraédrico)}$	0,362(2)	0,225(13)	49,10(19)	0,137 24,64

Muestra NPsTT (tratamiento térmico 30 min)					
Asignación		δ (mm/s)	2ε (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s) A(%)
Superficie		0,359(3)	-0,029(8)	41,43(23)	0,270 51,89
Maghemita	$Fe^{3+}_{(octaédrico)}$	0,349(2)	-0,220(15)	48,98(23)	0,135 25,96
	$Fe^{3+}_{(tetraédrico)}$	0,362(2)	0,229(15)	49,10(23)	0,115 22,15

Muestra NPsTT (tratamiento térmico 60 min)					
Asignación		δ (mm/s)	2ε (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s) A(%)
Superficie		0,359(3)	-0,038(7)	41,29(21)	0,279 52,65
Maghemita	$Fe^{3+}_{(octaédrico)}$	0,349(2)	-0,220(14)	48,98(23)	0,127 23,91
	$Fe^{3+}_{(tetraédrico)}$	0,362(2)	0,215(16)	49,10(22)	0,124 23,44

Muestra NPsTT (tratamiento térmico 90 min)					
Asignación		δ (mm/s)	2ε (mm/s)	B_{hf} (T)	A(mm/s) A(%)
Superficie		0,364(3)	-0,032(8)	41,02(24)	0,271 49,57
Maghemita	$Fe^{3+}_{(octaédrico)}$	0,347(2)	-0,233(13)	48,92(23)	0,133 24,33
	$Fe^{3+}_{(tetraédrico)}$	0,362(2)	0,220(13)	49,05(21)	0,143 26,10

Haciendo un diagnóstico de los campos hiperfinos, como una aproximación podemos distinguir entre dos tipos de cationes de hierro. Los de tipo (I) correspondientes a cationes externos de Fe^{3+} encontrándose en un estado diferente de aquellos localizados en la región interna de la nanopartícula; debido a la falta de cationes vecinos. Los del tipo (II) también difieren de la región interna y corresponden a los cationes de Fe^{3+} situados cerca a la superficie y retienen todos los ligandos de intercambio, aunque algunos de estos ligandos vinculan cationes de hierro del tipo II a los del tipo I. Por consiguiente, las regiones superficiales de las nanopartículas contienen cationes del tipo I y II a los cuales denominaremos capa I y II respectivamente. De esta forma podemos decir que para el caso de la muestra NPSsTT 10 min los valores de campo hiperfino de 47 T y 42,2 T corresponden a los cationes de Fe^{3+} de los sitios tetraedrales y octaedrales de la red del cristal de maghemita superficial de la capa II, mientras los otros valores restantes de campo hiperfino (27,5 T, 21,5 T, 17,3 T y 9,1 T) corresponden a los cationes de Fe^{3+} en la capa superficial externa o capa I de nanopartículas de magnéticas. Para el caso de la muestra NPSsTT 30 min, 60 min y 90 min en cuyas distribuciones de probabilidad se han identificado cinco campos hiperfinos, los dos de máxima probabilidad son asignados a los cationes de Fe^{3+} de los sitios tetraedrales y octaedrales de la red del cristal de maghemita superficial de la capa II y los tres valores de menor probabilidad corresponden a los cationes de Fe^{3+} en la capa superficial externa o capa I de las nanopartículas magnéticas. Observamos que los valores del campo hiperfino de probabilidad disminuyen significativamente de la región superficial de la capa II a la capa I de las nanopartículas. Considerando, que las áreas de las curvas de probabilidad son proporcionales a los volúmenes de las regiones superficiales correspondiente, es posible estimar el espesor de dicha región superficial que contiene los cationes de hierro de tipo I y II. Sea la suma de áreas de los dos picos más intensos asignados a los cationes de hierro de tipo II (capa II) y la suma de los picos restantes asignados a los cationes de hierro de tipo I (capa I), donde el espesor total de la región superficial está dado por: $\Delta r = \text{capa I} + \text{capa II}$ [76]. Sea $V = \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3$ el volumen de la nanopartícula, $V_e = 4\pi r^2 \Delta r$ el volumen de su región superficial, donde r es el radio de la partícula y Δr es el espesor de la región superficial. Así, la suma de las áreas de los picos de probabilidad expresados en fracciones del área total del espectro es $\frac{V_e}{V} = \frac{3\Delta r}{r}$, por ejemplo, para el caso de la NPs y considerando su diámetro $d = 2r = 75,23$ nm, obtenemos que el espesor de su región superficial es $\Delta r =$

7,15 nm. Los valores Δr obtenidos para el caso de todas las NPsTT se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Campo magnético hiperfino (Bhf), área porcentual en cada pico de probabilidad (A), espesor de la región superficial (Δr).

NPstT 10 min Nº Pico	Bhf (Tesla)	A (%)	Capas (nm)	Δr (nm)
1	47	26,6	Tipo II 5,02	5,97
2	42,2	17,1		
3	27,5	3,3	Tipo I 0,91	
4	21,5	1,1		
5	17,3	1,7		
6	9,1	1,8		
NPstT 30 min Nº Pico	Bhf (Tesla)	A (%)	Capas (nm)	Δr (nm)
1	47	29,2	Tipo II 5,05	5,98
2	41,2	15,5		
3	27,4	3,0	Tipo I 0,81	
4	18,9	2,2		
5	9	2,0		
NPstT 60 min Nº Pico	Bhf (Tesla)	A (%)	Capas (nm)	Δr (nm)
1	46,9	29,8	Tipo II 5,14	6,04
2	41,6	15,3		
3	26,6	3,3	Tipo I 0,87	
4	18,5	2,0		
5	8,8	2,3		
NPstT 90 min Nº Pico	Bhf (Tesla)	A (%)	Capas (nm)	Δr (nm)
1	46,8	26,8	Tipo II 4,73	5,59
2	41,6	15,2		
3	27,8	3,0	Tipo I 0,86	
4	18,9	2,5		
5	9,2	2,1		

La Fig. 20, muestra gráficamente el comportamiento de los valores de los parámetros hiperfinos de cada muestra NPsTT, observándose un comportamiento constante de cada uno de los parámetros hiperfinos. Esto también, se puede observar en la forma similar del perfil de los espectros Mössbauer de cada muestra. En la Fig. 21 se muestra la correlación lineal del campo hiperfino (B_{hf}) vs el corrimiento isomérico (δ) de las muestras NPsI, NPs y NPsTT 30 min.

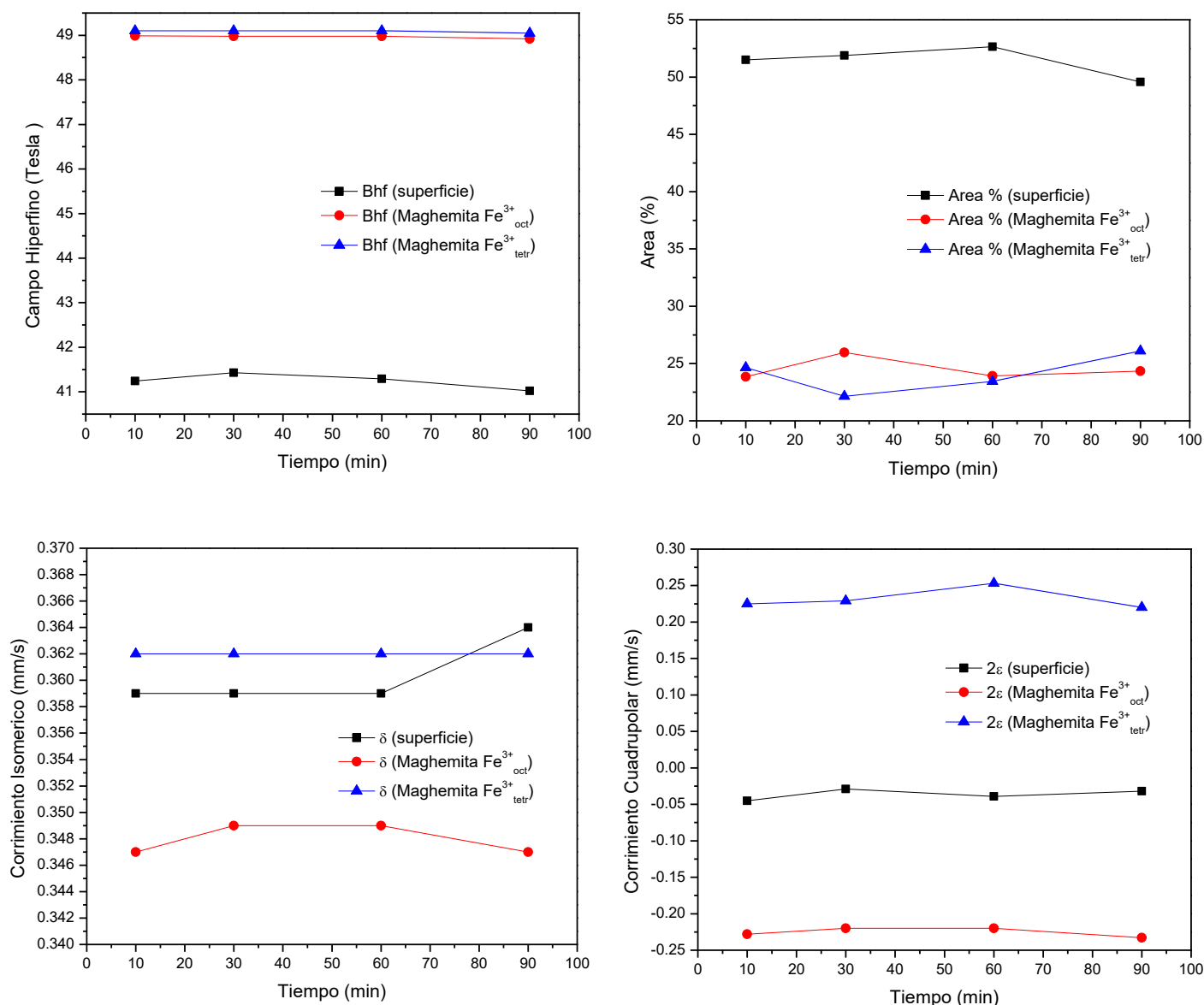


Figura 20. Comportamiento de los valores de los parámetros hiperfinos: campo magnético hiperfino (B_{hf}), área porcentual (A), corrimiento isomérico (δ) y corrimiento cuadrupolar (2ε) de cada muestra NPsTT

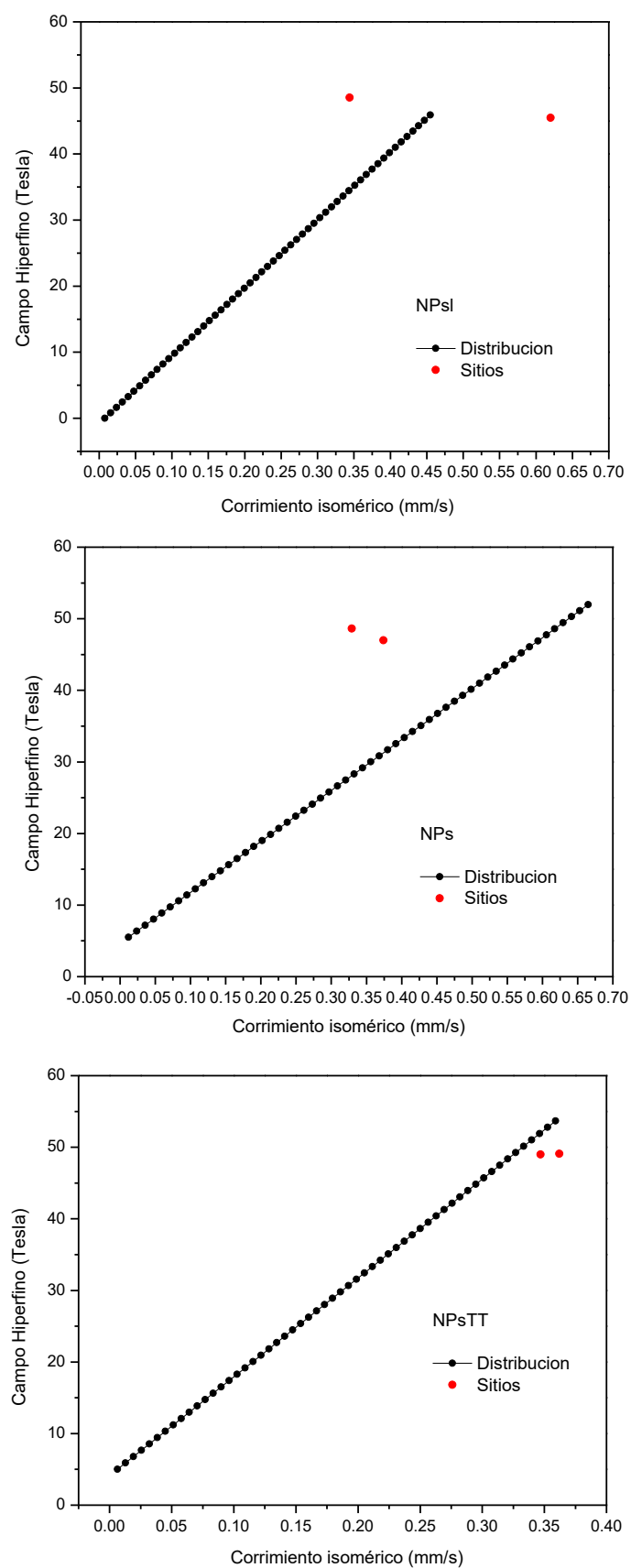


Figura 21. Correlación lineal del campo hiperfino (B_{hf}) vs el corrimiento isomérico (δ)

5.5 MAGNETOMETRÍA – PROPIEDADES MAGNÉTICAS

La Fig. 22 muestra las curvas de histéresis para las NPs correspondiente a la magnetita y las NPsTT obtenidas después de los diferentes tiempos de tratamiento térmico; dichas partículas muestran un típico comportamiento ferromagnético y alcanzan la magnetización de saturación a aproximadamente 10 kOe, estos valores están relacionados a los valores de la literatura correspondientes de 60 a 80 emu/g para la maghemita y de 92 emu/g para la magnetita a temperatura ambiente [77]. Los valores del campo coercitivo (H_c), magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) y la razón M_r/M_s de las muestras estudiadas se muestran a modo de comparación en la Tabla 10.

El valor máximo del campo coercitivo (H_c 89,48 Oe) y magnetización de saturación (M_s 74 emu/g) está presente en la NPs correspondiente a la magnetita (ver Tabla 10). Así mismo, se aprecia que los valores de H_c y M_s de las NPsTT disminuyen ligeramente cuando el tiempo del tratamiento térmico se incrementa. Los pequeños valores de M_r presentes en cada una de las muestras estudiadas indican que presentan un débil comportamiento ferromagnético, como se aprecia en la forma de las curvas de histéresis.

Debido a que el tamaño de partícula disminuye cuando la coercitividad y la magnetización de saturación disminuyen [77], podemos concluir que la disminución de H_c y M_s de las NPsTT, implica una disminución en el tamaño de partícula con respecto a las NPs de magnetita, lo cual es corroborado con los resultado de TEM. Así también, según la literatura, las propiedades magnéticas declinan con la disminución del tamaño de partícula. Esto sugiere que este fenómeno físico está relacionado al efecto de superficie de la partícula, aunque el mecanismo exacto no es conocido [77]

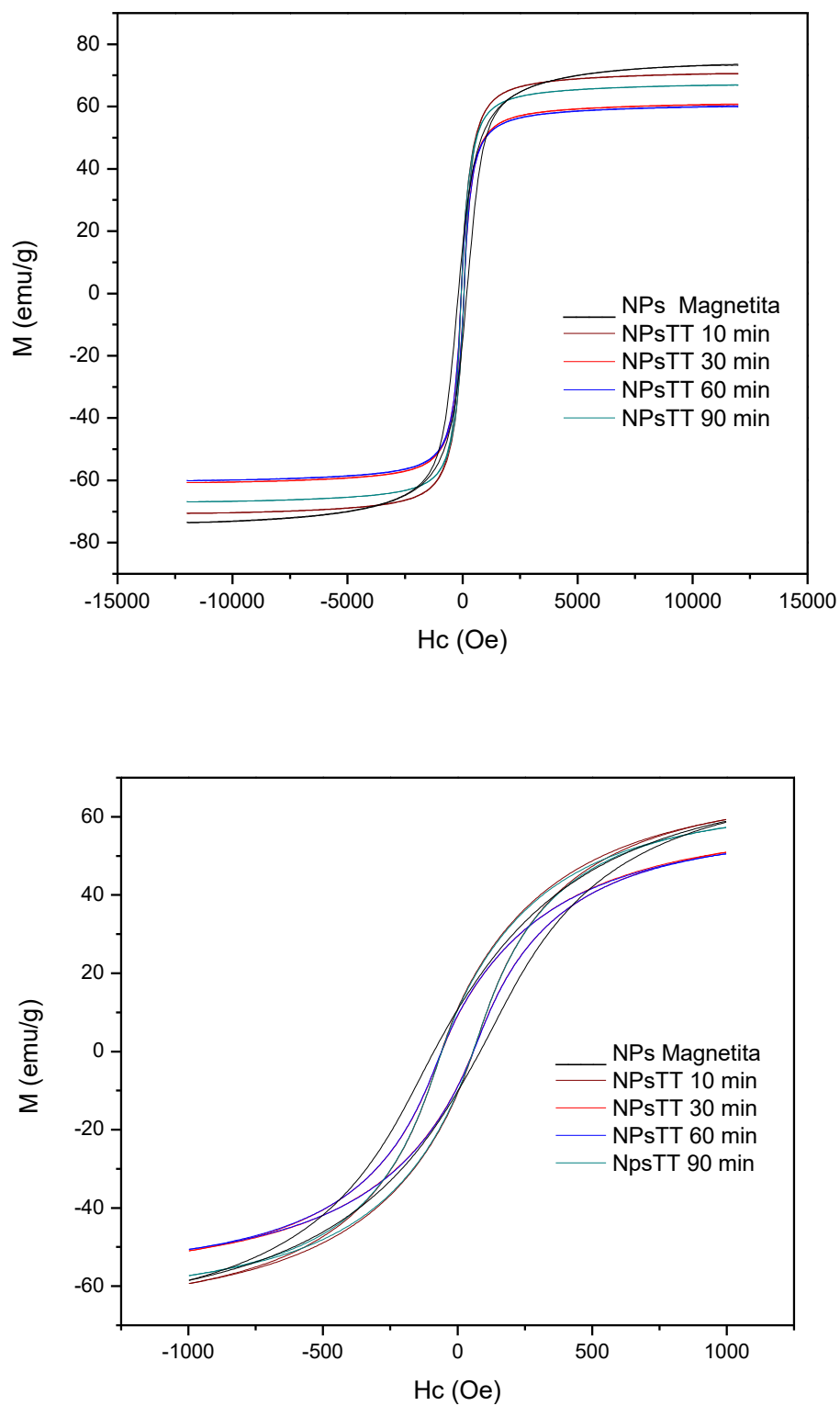


Figura 22. Medidas de magnetización de la muestra NPs de magnetita y las muestras NPsTT con campo aplicado de 15 kOe y 1kOe

Tabla 10. Muestra los valores de campo coercitivo (H_c), magnetización de saturación (M_s), magnetización remanente (M_r) de las muestras sintetizadas. La razón de M_r/M_s mayores de 0,1 es un indicativo del comportamiento de materiales ferromagnético.

Muestras	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s
Magnetita	89,48	74,0	15,75	0,176
Magnetita con tratamiento térmico 10 min	60,08	70,39	10,26	0,146
Magnetita con tratamiento térmico 30 min	59,20	60,49	8,53	0,141
Magnetita con tratamiento térmico 60 min	60,28	59,85	8,65	0,145
Magnetita con tratamiento térmico 90 min	58,40	66,81	9,87	0,148

5.6 CINÉTICA DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS DURANTE LA SÍNTESIS DE NP_s DE MAGNETITA

Para estudiar los cambios en las propiedades del campo coercitivo H_c y magnetización de saturación M_s durante el proceso de la síntesis de las NPs de las magnetitas, se extrajeron muestras representativas a medida que se observaba un cambio de color en el proceso, también se registraron los tiempos de extracción. Obteniéndose un total de quince muestras en aproximadamente 170 min, de las cuales se procedió a medir su H_c y M_s , utilizando un Magnetómetro de Gradiente Alternante (AGM) MicroMag TM 2900. Se registró un incremento considerable en la magnetización después de los 100 min, con una fluctuación de la magnetización a los 150 min que puede ser atribuido al momento en que se inyecta agua a temperatura ambiente para estabilizar el proceso de la síntesis, observándose que después de esto, la magnetización alcanza su valor máximo. El comportamiento de las propiedades magnéticas de las NPs se muestra en la Fig. 23 y 24.

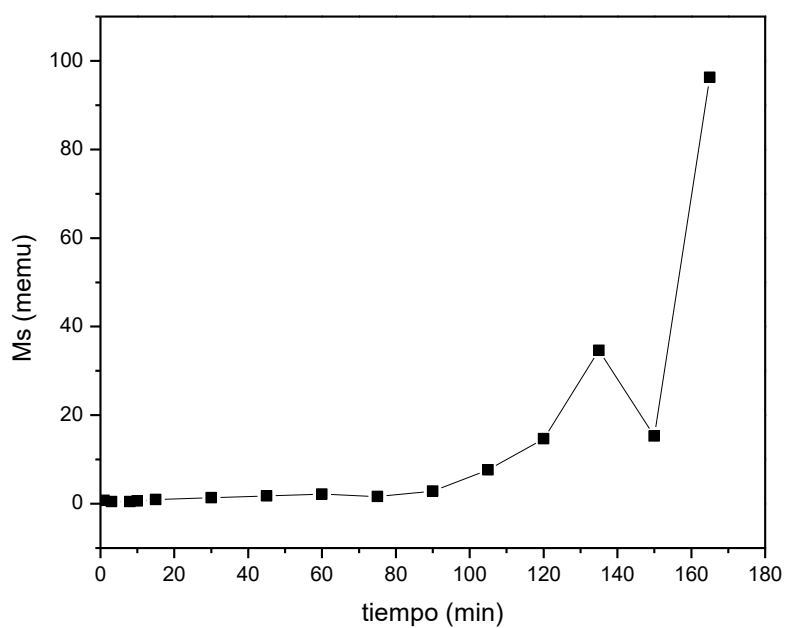


Figura 23. Medidas de la magnetización de saturación en función del tiempo para la muestra de magnetita durante el proceso de la síntesis

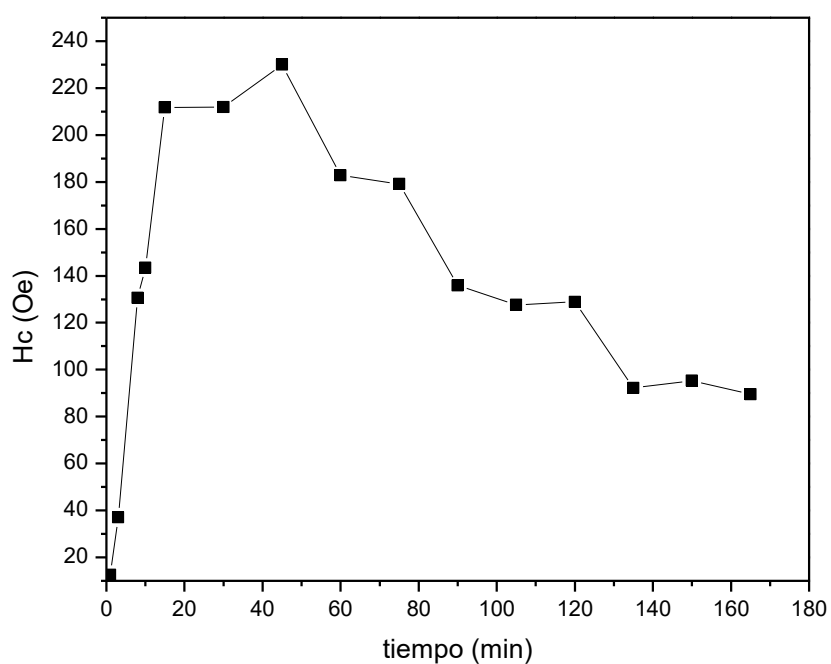


Figura 24. Medidas del campo coercitivo en función del tiempo para la muestra de magnetita durante el proceso de la síntesis

5.7 CINÉTICA DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO SOBRE NP_s DE MAGNETITA Y MAGHEMITA

5.7.1 PRUEBA DE ADSORCIÓN POR PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO (ICP)

Para las pruebas de adsorción se utilizaron frascos de plástico donde se mezclaron 50 mg de las NPs con 50 mL de agua con solución de 0,1 ppm de As (V) a pH 6 (agua contaminada). Los frascos fueron agitados manualmente durante intervalos de tiempo cortos (no fue necesario agitar constantemente). El estudio de la cinética de adsorción fue realizado a diferentes intervalos de tiempo de 1 min, 5 min, 30 min, 90 min y 300 min; el material adsorbente (NPs) fue separado usando un campo magnético externo y el líquido residual fue colectado para los análisis de contenido de As. Las concentraciones totales de As en cada muestra colectada fue medida usando la técnica de plasma inductivamente acoplado (ICP, siglas en inglés) con un espectrofotómetro de marca Thermo Jarrell ASH. Todas estas pruebas fueron realizadas con repetición, los valores promedios de los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 25 y Fig. 26; cabe mencionar que las pruebas de adsorción se realizaron para la magnetita y para cada una de las maghemitas obtenidas a diferentes tiempos de tratamiento térmico; observándose, que para el caso de la magnetita aún a tiempos mayores de 30 min la concentración de As no disminuye por debajo del límite permitido de 10 ppb solicitado por el OMS. Por otro lado, todas las maghemitas (a excepción de la obtenida a 90 min de tratamiento térmico) muestran su capacidad eficiente de disminuir el contenido de As aún por debajo de los 0,010 ppm (10 ppb) en tiempos menores de 30 min; donde la concentración inicial de As fue de 0,1 ppm. Además, se encontró que en las NPs de magnetita existe una tendencia de desorción del As después de los 90 min de contacto con el agua contaminada, a diferencia de las NPs de maghemita que se muestran estables para largos periodos de tiempo. Ver la Fig. 26.

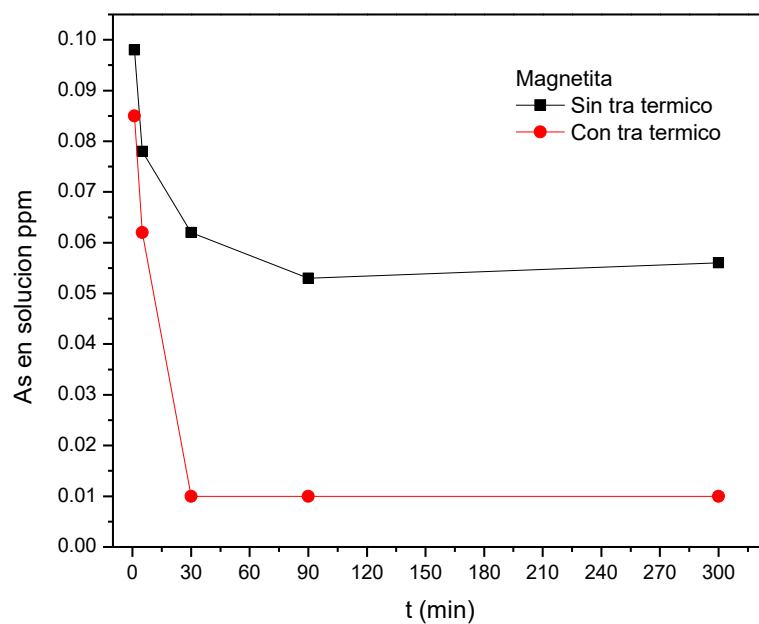


Figura 25. Comparación de la cinética de absorción entre las NPs de maghemita y magnetita tratada térmicamente a 30 min

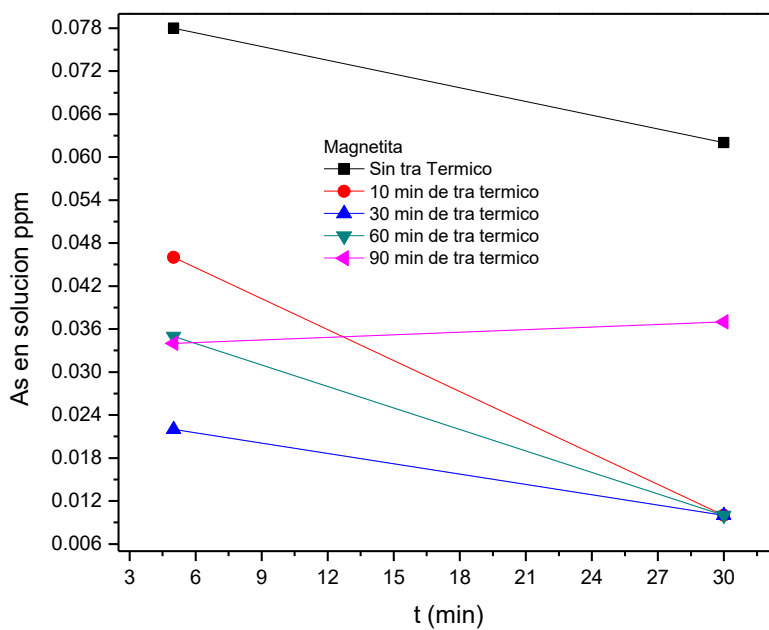


Figura 26. Respuesta de la eficiencia de adsorción de As (V) de cada una de las NPs de maghemitas

5.7.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para evaluar las isotermas de adsorción del sistema As (V)/ maghemita, se determinó la cantidad de As adsorbido sobre las partículas (adsorbente) en equilibrio (q_e) vs la concentración de solución de As (V) en equilibrio (C_e). Esta curva fue ajustada usando los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich, los cuales pueden ser representados como siguen:

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1+bC_e} \quad (9)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

Las ecuaciones (9) y (10) representan las isotermas de Langmuir y Freundlich respectivamente, q_{max} es la capacidad máxima de adsorción, b es la constante isotérmica de Langmuir, K_F es la constante isotérmica de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción y n la constante relacionada a la energía de adsorción [78]. Estos modelos representan la adsorción en términos de interacción entre el adsorbato (As) con los grupos OH de la superficie del adsorbente (NPs) y pueden describir la localización de las especies adsorbidas en la doble capa eléctrica. Un coeficiente de correlación (R^2) más alto resultó para el modelo isotérmico de Langmuir ($R^2 = 0,99306$) indicando que la adsorción del arsénico sobre la maghemita sigue este modelo más de cerca, ver Fig. 27. Cabe mencionar, que el modelo isotérmico de Langmuir produce una capacidad máxima de adsorción de 1,937 mg/g, lo cual es un valor comparable a los reportados para nanopartículas de maghemita sintetizadas a diferentes tamaños por otros mecanismos [5, 78, 79] como se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Comparación de valores de capacidad máxima de adsorción de nanomaghemita a diferentes tamaños nanométricos.

Nanopartículas de maghemita	Capacidad máxima de adsorción
Exposición eléctrica (34 nm)	3,1mg/g
Comercial (20 - 30 nm)	10,6mg/g
Sol-gel (12,1 nm)	11,1mg/g
Comercial (10 – 27 nm)	5,0mg/g
Electroquímica (< 20 nm)	2,9 - 4,6mg/g
NPsTT	1,937 mg/g

El valor bajo de adsorción de As (V) reportado es atribuido a la distribución de tamaño de NPsTT. Sin embargo, nuestros resultados muestran que la transformación de fase de magnetita a maghemita disminuye la concentración de As (V) en agua por debajo de los límites permitidos por el OMS con una capacidad de adsorción bastante cercana a los valores reportados para nanopartículas de maghemita [79,80].

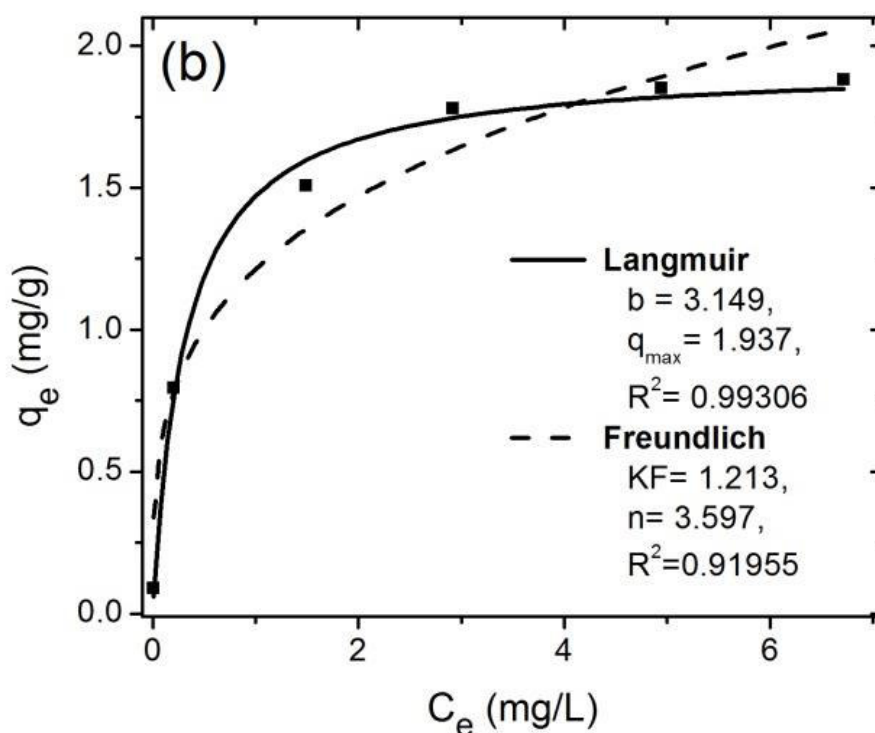


Figura 27. Capacidad de captación de las partículas de maghemita NPsTT 30 min

5.8 FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR ENERGÍA DISPERSIVA

La Fig. 28, muestra los espectros característicos de FRX -ED de cada una de las muestras NPs y NPsTT. Estos espectros cubren el rango de energías de 1 a 15 keV, para los cuales se acumuló alrededor de 500 mil cuentas para cada uno. Para lograr visualizar mejor los picos de baja intensidad se trabajó en escala semilogarítmica. Se verificó la pureza elemental de las muestras con la identificación de la presencia del Fe con sus rayos X característicos K_{α} (6,398 keV) y K_{β} (7,057 keV). No se descarta la presencia de los rayos X L que provienen del ánodo de Ag del tubo de rayos X y que se superponen a los rayos X K de Ar, que está presente en el aire. Así como, la presencia de los picos de escape y suma (coincidencia) del Fe.

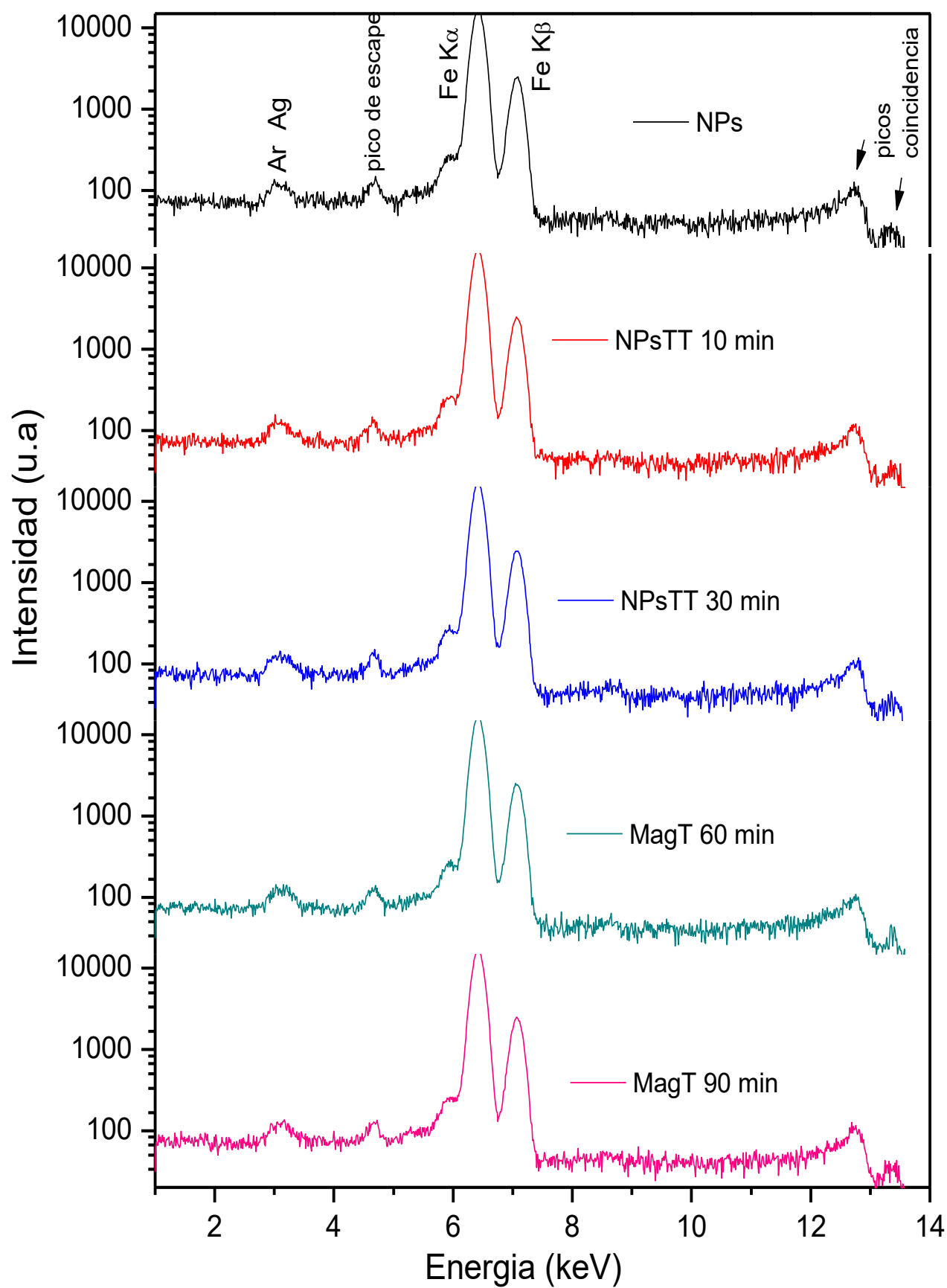


Figura 28. Espectros característicos de FRX- ED de las muestras de NPs de magnetita y NPsTT de maghemita

5.9 POTENCIAL ZETA

La determinación de las medidas de potencial zeta se realizó a las muestras NPsTT (maghemita) antes y después de la adsorción de arsénico con el objetivo de conocer la estabilidad de las partículas, e.d., si las partículas se mantienen dispersas y no tienden a formar conglomerados. Adicionalmente, se determinó sus valores de conductividad eléctrica y viscosidad. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 12, los valores de potencial zeta obtenidos son aceptables dentro del rango de valores de estabilidad de la partícula (-30 a +30 mV). Cabe mencionar que la presencia de arsénico en la muestra NPsTT produce una ligera disminución en la estabilidad de la partícula, debido a la disminución de su potencial zeta de -26,6 mV a 22,2 mV, y como resultado se obtendría una débil floculación de las partículas. Por otro lado, la conductividad eléctrica disminuye ligeramente y la viscosidad se mantiene constante.

Tabla 12. Resultado de las mediciones de potencial zeta (Pz), conductividad eléctrica (Cond) y viscosidad.

Muestra	Pz (mV)	Cond (mS/cm)	Viscosidad
NPsTT (Maghemita)	-26,6	0,0170	0,8872
NPsTT - As	-22,2	0,0157	0,8872

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSIONES

Existen pocos estudios de adsorción con partículas magnéticas. En nuestro caso, las nanopartículas de magnetita (NPs) obtenidas no reportaron máxima adsorción en comparación con las nanopartículas de maghemita (NPsTT) que si muestran su eficiente capacidad de disminuir el contenido de As (V) aún por debajo de 10 ppb; cabe mencionar, que en este trabajo las pruebas de adsorción de As (V) se hicieron en agua con separación magnética del adsorbente. La baja adsorción de nuestras nanopartículas de magnetita es atribuida a su tamaño comparado a las reportadas [78,79]. Sin embargo, nuestros resultados muestran que la transformación de fase de magnetita a maghemita disminuye la concentración de As (V) en agua por debajo de los límites permitidos por el OMS (10 ppb) con una capacidad de adsorción bastante cercana a los valores reportados para nanopartículas de maghemita.

De los resultados por DRX

La muestra que se obtuvo a los 60 min de iniciada la síntesis (NPsI), se observan picos de difracción anchos y de baja intensidad, que pueden estar asociados a la pobre cristalización del material y/o pequeños tamaños de partículas.

En las muestras Nps y NpsTT las posiciones de los picos de difracción, están en concordancia con los patrones estructurales de las fichas cristalográficas encontradas (PDF 86-1360/mag; PDF 39-1346/magh), correspondientes a una estructura espinel inversa cubica. Con grupo espacial Fd-3m para la magnetita y grupo espacial P4₁32 para la maghemita.

De los valores del tamaño de cristalito obtenidos usando la ecuación de Sherrer, se observa que las partículas de maghemita no dependen del tiempo de tratamiento térmico.

De los resultados por TEM

Los patrones de difracción de electrones (SAED) evidencian la presencia de la estructura espinel inversa de cristales de magnetita y maghemita.

Los estudios por TEM revelan las características superficiales de las partículas las cuales podrían influenciar en sus superficies de coordinación. Para el caso de la muestra NPs, un

patrón de anillo difuso es atribuible a un desorden estructural sobre la superficie de la partícula, probablemente debido a grupos de citratos adsorbidos en la superficie.

En el caso de la muestra NPsTT se observan partículas facetadas con tamaños dispersos que van desde 80 a 170 nm. Las micrografías de los bordes de la partícula NPsTT presentan diferentes espesores con terrazas y escalones superficiales, en algunos casos bordes con el mismo plano de orientación (220).

De los resultados por EMT

Los espectros Mössbauer muestran un carácter complicado, el cual está aparentemente relacionado a una contribución significativa de la superficie del núcleo de los cationes de Fe, los cuales pueden estar desprovistos de ligandos de intercambio. La relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \approx 2$ asignada a la magnetita se determinó de los pesos relativos de las líneas de resonancia.

El espectro Mössbauer de la NPs fue ajustado con tres sextetos, dos correspondientes a los sitios octaedrales y tetraedrales de la magnetita, y un tercer sitio como resultado de los cationes superficiales de Fe y/o las modificaciones superficiales de la magnetita, e.d. adsorción superficial y oxidación. Este tercer sexteto representa un 13,98 % del área total del espectro.

Para el ajuste de las muestras NPsTT fue necesario dos sitios magnéticos asignados a cationes de Fe^{3+} tetraedrales y octaedrales y una distribución de campo hiperfino asignado a posibles modificaciones superficiales los cuales pudieron crearse durante el tratamiento térmico de las NPs que causaría la pérdida de ligandos en la superficie de la magnetita. El valor más alto de probabilidad en cada perfil de campo hiperfino corresponde a la componente de 47 T y representa ~ 27 % del área total de la distribución, en el caso de las muestras NPsTT 10 y 90 min, y ~ 30 % del área total de la distribución para las muestras NPsTT 30 y 60 min. Considerando que las áreas de las curvas de probabilidad del campo hiperfino son proporcionales a los volúmenes de las regiones superficiales, estimamos que el espesor de dichas regiones se encuentran entre un rango de 5 nm a 8 nm.

De los resultados de Magnetometría

La NPs magnetita y NPsTT maghemita exhiben un típico comportamiento débilmente ferromagnético y alcanzan la magnetización de saturación a aproximadamente 10 kOe.

Las NPsTT presentan menor magnetización de saturación comparadas a la NPs, probablemente la diferencia a esta respuesta es debida a la interacción entre las subredes (tetraedral y octaedral).

Las NPs y NpsTT presentan valores de Ms menores a los valores en bulk (92 emu/g para magnetita y 80 emu/g para maghemita) esto es causado por el efecto de desorden de espin en la superficie de las partículas, el cual disminuye la magnetización de saturación.

De los resultados por Espectroscopía Raman

Evidencian la transformación de magnetita a maghemita. Los modos vibracionales Raman son identificados en las NPs y NPsTT y sus espectros Raman permitieron discriminar ambas fases cristalinas.

De la Cinética de Adsorción

Las NPsTT responden de manera eficiente a la adsorción de As (V), disminuyendo la concentración del As (V) por debajo del límite permitido según el OMS (10 ppb), a tiempos menores de 30 min.

Se observó que las NPs de magnetita desorben el As después de los 90 min de contacto con el agua con As. En contraste a las NPsTT que adsorben el As y se mantienen estable por periodos largos de tiempo.

Evaluación de las Isotermas de adsorción

La curva de isoterma fue ajustada usando los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlinch. El valor del coefiente de correlación $R = 0,99306$ del modelo de Langmuir, significa que la adsorción del As (V) sobre las NPsTT es favorable.

El modelo isotérmico de Langmuir produce una capacidad máxima de adsorción de 1,937 mg/g, lo cual es un valor comparable a los reportados para otras nanopartículas de maghemita sintetizadas a diferentes tamaños por otros métodos de síntesis.

El modelo de langmuir se basa en la adsorción en monocapa en el sitio activo del adsorbente (NPs), el modelo asume que no hay interacción entre las especies de adsorbato (As V) y que una vez que ocupa el sitio, no puede haber más adsorción en ese sitio. Teóricamente, por lo tanto, se alcanza un valor de saturación, más allá del cual no puede

tener lugar más adsorción. Lo cual ofrece un noble potencial de aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas por arsénico.

Con los resultados de FRX se verificó la pureza elemental de cada una de las muestras, identificándose sólo la presencia de los rayos X característicos K_{α} y K_{β} del Fe.

Las medidas de potencial zeta en las muestras NPsTT y NPsTT - As muestran valores de estabilidad, lo cual significa que las partículas tienden a mantenerse dispersas y a no formar conglomerados. Cabe mencionar que la presencia del As adsorbido en la NPsTT produce una ligera disminución en la estabilidad de las partículas de -26,6 mV a -22,2 mV y como resultado se obtendría una débil floculación de las partículas.

6.2 PERSPECTIVAS

- Hacer pruebas *in situ* del potencial de adsorción de las NPs de magnetita y maghemita.
- Estudiar la cinética de adsorción para el caso de otros metales contaminantes como Cd, Pb y As (III) sobre las nanopartículas de magnetita y maghemita.
- Funcionalizar las nanopartículas de magnetita y maghemita, y estudiar su comportamiento físico-químico superficial en el tiempo.
- Realizar estudios más profundos del mecanismo de adsorción y encontrar alternativas para la regeneración y la reutilización de las nanopartículas magnéticas adsorbentes.
- Que el presente estudio permita ofrecer una base sólida para los esfuerzos futuros hacia la aplicación industrial de estas nanopartículas de maghemita como agentes de remediación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Elements an International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology 2 (2006)
- [2] C.M. George, et al. Bull World Health Organ 92 (2014) 565–572.
- [3] S.Yean, L. Cong, C.T. Yavuz, J.T.Mayo, W.W. Yu, A.T. Kan, V.L. Colvin, M.B. Tomson, Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate, J. Mater. Res. 20 (2005) 3255–3264.
- [4] J.T. Mayo, C. Yavuz, S. Yean, L. Cong, H. Shipley, W. Yu, J. Falkner, A. Kan, M. Tomson, V.L. Colvin, The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal, Sci. Tech. Adv. Mater. 8 (2007) 71–75.
- [5] T.Tuutijärvi, J. Lub, M. Sillanpää, G. Chenb, As(V) adsorption on maghemite nanoparticles, J. Hazardous Materials. 166 (2009) 1415–1420.
- [6] S.L.Chen, S.R. Dzeng, M.-H. Yang, Arsenic species in groundwaters of the blackfoot disease area, Taiwan, Environ. Sci. Technol. 28 (1994) 877–881.
- [7] M.Karim, Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh, Water Res. 34 (2000) 304–310.
- [8] D. Chakraborti, M.M. Rahman, K. Paul, U.K. Chowdhury, M.K. Sengupta, D. Lodh, C.R. Chanda, K.C. Saha, S.C. Mukherjee, Arsenic calamity in the Indian subcontinent. What lessons have been learned? Talanta 58 (2002) 3–22.
- [9] WHO, Guidelines For Drinking Water Quality 1, 2006.
- [10] European Commission Directive, 98/83/EC, related with drinking water quality intended for human consumption, Brussels, Belgium, 1998.
- [11] US EPA, Federal Register 68 (2003) 14501–14507.
- [12] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, Appl. Geochem. 17 (2002) 517–568.
- [13] T.M. Gihring, G.K. Druschel, R.B. McCleskey, R.J. Hamers, J.F. Banfield, Rapid arsenite oxidation by *Thermus aquaticus* and *Thermus thermophilus*: field and laboratory investigations, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 3857–3862.

- [14] M. Zaw, M.T. Emett, Arsenic removal from water using advanced oxidation processes, *Toxicol. Lett.* 133 (2002) 113–118.
- [15] M. Bissen, F.H. Frimmel, Arsenic—a review. Part II: oxidation of arsenic and its removal in water treatment, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31 (2003) 97–107.
- [16] T. Yuan, Q.-F. Luo, J.-Y. Hu, S.-L. Ong, W.-J. Ng, A study on arsenic removal from household drinking water, *J. Environ. Sci. Health* 38A (2003) 1731–1744.
- [17] P.R. Kumar, S. Chaudhari, K.C. Khilar, S.P. Mahajan, Removal of arsenic from water by electrocoagulation, *Chemosphere* 55 (2004) 1245–1252.
- [18] J. Kim, M.M. Benjamin, Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal, *Water Res.* 38 (2004) 2053–2062.
- [19] R.Y. Ning, Arsenic removal by reverse osmosis, *Desalination* 143 (2002) 237–241.
- [20] L. Lorenzen, J.S.J. van Deventer, W.M. Landi, Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon, *Miner. Eng.* 8 (1995) 557–569.
- [21] I. Rau, A. Gonzalo, M. Valiente, Arsenic(V) removal from aqueous solutions by iron(III) loaded chelating resin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (2000) 597–600.
- [22] S. Chakravarty, V. Dureja, G. Bhattacharyya, S. Maity, S. Bhattacharjee, Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore, *Water Res.* 36 (2002) 625–632.
- [23] Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj, J. Yi, Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 924–931.
- [24] Z. Gu, J. Fang, B. Deng, Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3833–3843.
- [25] M.E. Pena, G.P. Korfiatis, M. Patel, L. Lippincott, X. Meng, Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide, *Water Res.* 39 (2005) 2327–2337.
- [26] S.R. Kanel, J.-M. Greneche, H. Choi, Arsenic(V) removal from ground water using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2045–2050.

- [27] G. Jegadeesan, K. Mondal, S.B. Lalvani, Arsenate remediation using nanosized modified zerovalent iron particles, *Environ. Prog.* 24 (2005) 289–296.
- [28] S. Yean, L. Cong, C.T. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu, A.T. Kan, V.L. Colvin, M.B. Tomson, Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 3255–3264.
- [29] C.T. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu, A. Prakash, J.C. Falkner, S. Yean, L. Cong, H.J. Shipley, A. Kan, M. Tomson, D. Natelson, V.L. Colvin, Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals, *Science* 314 (2006) 964–967.
- [30] J.T. Mayo, C. Yavuz, S. Yean, L. Cong, H. Shipley, W. Yu, J. Falkner, A. Kan, M. Tomson, V.L. Colvin, The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal, *Sci. Tech. Adv. Mater.* 8 (2007) 71–75.
- [31] Martha Eugenia Campeán Jasso Tesis: Síntesis, Caracterización y Funcionalización de Nanopartículas de Hierro y Cadmio. Santiago de Querétaro, Qro. Julio de 2008.
- [32] WHITTEN, Kennet, GAILEY, Kennet D., DAVIS, Raymond, (1980), *Química General*, McGraw-Hill.
- [33] H. Annersten, S.S. Hafner, Vacancy distribution in synthetic spinels of the series Fe₃O₄–Y-Fe₂O₃. *Z. Kristallogr.* 137 (1973) 321–340.
- [34] Robert E. Vandenberghe and Eddy De Grave (2013) *Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences, Mössbauer Spectroscopy Tutorial Book*, Springer Heidelberg New York Dordrecht London.
- [35] R.S. Hargrove, W. Kündig, Mössbauer measurements of magnetite below the Verwey transition. *Solid State Commun.* 8 (1970) 303–308.
- [36] Y. Miyahara, Impurity effects on the transition temperature of magnetite. *J Phys. Soc. Jpn.* 32 (1972) 629–634.
- [37] V.A.M. Brabers, F. Waltz, H. Kronmüller, Impurity effects upon the Verwey transition in magnetite. *Phys. Rev. B* 58 (1998) 14163–14166.
- [38] R.E. Vandenberghe, C.A. Barrero, G.M. Da Costa, E. Van San, E. De Grave, Mössbauer Characterization of iron oxides and (oxy) hydroxides: The present state of the art. *Hyp.Interact.* 126, 247–259 (2000)

- [39] J.D.F. Abris, M.F. de Jesus Filho, J.M.D. Coey, W. da N. Mussel, and A.T. Goulart, Magnetic properties of amorphous alloys, *Hyperfine Interact.* 23 (1997) 110.
- [40] Jirí Tucek, R. Zboril, D. Petridis. Maghemite Nanoparticles by View of Mössbauer Spectroscopy, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6 (2006) 926–947.
- [41] M.P. Morales, C. Pecharroman, T. Gonzalez-Carreño, and C.J. Serna, Influence of Grain Size, Oxygen Stoichiometry, and Synthesis Conditions on the γ -Fe₂O₃ Vacancies Ordering and Lattice Parameters, *J. Solid State Chem.* 108 (1994) 158.
- [42] T. Belin, N. Guigue-Millot, T. Caillot, D. Aymes, and J.C. Niepce, Influence of Grain Size, Oxygen Stoichiometry, and Synthesis. Conditions on the γ -Fe₂O₃ Vacancies Ordering and Lattice Parameters *J. Solid State Chem.* 163 (2002) 459.
- [43] I.I. Diakonov, Eur, Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides *J. Mineral.* 10 (1998) 17.
- [44] A.N. Shmakov, G.N. Kryukova, S.V. Tsybulya, A.L. Chuvilin, and L.P. Solovyeva, *J. Appl. Crystallogr.* 28 (1995) 141.
- [45] R. Keller and E. Schmidbauer, Superparamagnetism and Spin Glass Ordering in Magnetic Nanocomposites, *J. Magn. Magn. Mater.* 162 (1996) 85.
- [46] F.C. Voogt, T. Hibma, G.L. Zhang, M. Hoefman, and L. Niesen, Growth and characterization of non-stoichiometric magnetite Fe₃O₄ thin films, *Surf. Sci.* 1508 (1995) 331–333.
- [47] J. Ensling, P. Gülich, R. Klinger, W. Meisel, H. Jachow, and E. Schwab, Magnetic pigments for recording media, *Hyperfine Interact.* 111 (1998) 143.
- [48] G. Ennas, G. Marongiu, A. Musinu, A. Falqui, P. Ballviano, and R. Caminiti, Characterization of Nanocrystalline γ -Fe₂O₃ Prepared by Wet Chemical Method, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 1570.
- [49] X.W. Teng, D. Black, N.J. Watkins, Y.L. Gao, and H. Yang, Platinum-Maghemite Core–Shell Nanoparticles Using a Sequential Synthesis, *Nano Lett.* 3 (2003) 261.
- [50] J. Depeyrot, E.C. Sousa, R. Aquino, F.A. Tourinho, E. Dubois, J.C. Bacri, and R. Perzynski, Rare earth doped maghemite EDL-MF: a perspective for nanoradiotherapy?, *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2000) 375.

- [51] T.Liu, L.Guo, Y.Tao, Y.B.Wang, and W.D.Wang, Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion Nanostruct. Mater. 11 (1999) 487.
- [52] S.W. Tao, X.Q.Liu, X.F. Chu, and Y.S.Shen, Preparation and properties of γ -Fe₂O₃ and Y₂O₃ doped γ -Fe₂O₃ by a sol–gel process, Sensor Actuat. B-Chem. 61 (1999) 33.
- [53] M.Z.Zayat, F.delMonte, M.P.Morales, G.Rosa, H.Guerrero, C.J.Serna, and D.Levy, Nanostructured Surfaces, Adv. Mater. 15 (2003)1809.
- [54] J.Tejada,R.F.Ziolo, and X.X.Zhang, Quantum Tunneling of Magnetization in Nanostructured Materials, Chem. Mater. 8 (1996) 1784.
- [55] R.H.Kodama, Magnetic nanoparticles, J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 359.
- [56] M.D.Mukadam, S.M.Yusuf, P.Sharma, and S.K.Kulshreshtha, Particle size-dependent magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles, J. Magn. Magn. Mater.1401 (2004) 272–276.
- [57] O.Iglesias and A.Labarta, Role of surface disorder on the magnetic properties and hysteresis of nanoparticles, Physica B 343 (2004) 286.
- [58] O.Iglesias and A.Labarta, Finite-size and surface effects in fine particle systems are investigated by Monte Carlo simulation of a model of a γ -Fe₂O₃ (maghemite) single particle, Phys. Rev. B 63 (2001) 184416.
- [59] D.Fiorani, A.M.Tesla, F.Lucari, F.D’Orazio, and H.Romero, Surface Effects in Magnetic Nanoparticles, Physical B 320 (2002) 122.
- [60] M.P.Morales, M.J.Munoz–Aguado, J.L.Garcia–Palacios, F.J. Lázaro, and C.J.Serna, Spin canting effect for magnetic iron oxide nanoparticles of similar size prepared by coprecipitation and subsequently coated with silica, J. Magn. Magn. Mater. 183 (1998) 232.
- [61] J.S.Jung, K.H.Choi, Y.K.Jung, S.H.Lee, V.O.Golub, L.Malkinski, and C.J.O’Connor, Preparation and characterization of γ -Fe₂O₃ nanoparticles in SBA15 host material, J. Magn. Magn. Mater. e1157 (2004) 272–276.
- [62] R.H.Kodama, S.A.Makhlouf, and A.E.Berkowitz, Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 1393.

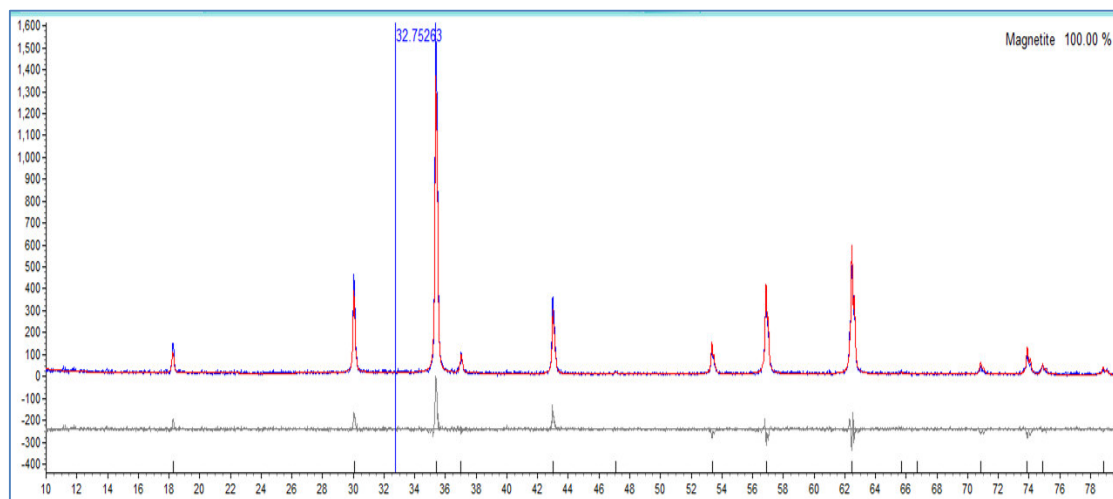
- [63] X.Batlle, A. Labarta, Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties *J. Phys.* 35 (2002), R15 – R42.
- [64] C.M.Sorensen, *Magnetism in Nanoscale Materials in Chemistry* (Ed.: K. J. Klabunde), Wiley-Interscience Publication, New York, 2001.
- [65] T.Iwaki, Y. Kakihara, T. Toda, M. Abdullah, K. Okuyama, Preparation of high coercivity magnetic FePt nanoparticles by liquid process, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6807.
- [66] An-Hui Lu, E.L.Salabas, F.Schuth, *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1222 – 1244.
- [67] C. Hui, C. Shen, T. Yang, L. Bao, J. Tian, H. Ding, et al., Large-scale Fe₃O₄ nanoparticles soluble in water synthesized by a facile method, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11336–11339.
- [68] Faraldos, M.Goberna C. y de cada texto su autor, (2012) *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Madrid España, CSIC.
- [69] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, second, Weinheim, 2003.
- [70] R.A. Brand, NORMOS, Mössbauer Fitting Program, 1995.
- [71] Y.K.Sun, Ma.Y.Zhang, N.Gu. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from maghemite, *Colloids and Surf.* 245 (2004) 15-19.
- [72] N.Chomchoey, D.Bhongsuwan, T.Bhongsuwan, *Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles Synthesized by Oxidative Alkaline Hydrolysis of Iron Powder*, *N at. Sci.* 44 (2010) 963 – 971.
- [73] M.A.Garcia-Lobato, A.I.Martinez, D.L.Perry, M.Castro-Roman, R.A.Zarate, L.Escobar-Alarcon, Elucidation of the electrochromic mechanism of nanostructured iron oxides films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 751–758.
- [74] M.Hanesch, Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies, *Geophys. J. Int.* 177 (2009) 941–948.

-
- [75] Ch.A.Gorski, M.M. Scherer, Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review, *American Mineralogist*, 95 (2010) 1017–1026.
- [76] I.N.Zakharova, M.A. Shipilin, V.P. Alekseev, A.M. Shipilin, Mössbauer study of maghemite nanoparticles, *Tech. Phys. Lett.* 38 (2012) 55–58.
- [77] U.Schwertmann, R.M.Cornell, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, second ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [78] S.R.Chowdhury, E.K.Yanful, Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal, *J. Environ. Manage.* 91 (2010) 2238–2247.
- [79] K.Song, W.Kim, C.-Y.Suh, D.Shin, K.-S.Ko, K. Ha, Magnetic iron oxide nanoparticles prepared by electrical wire explosion for arsenic removal, *Powder Technol.* 246 (2013) 572–574.
- [80] H.Park, N.V.Myung, H.Jung, H.Choi, As(V) remediation using electrochemically synthesized maghemite nanoparticles, *J. Nanoparticle Res.* 11 (2008) 1981–1989.

ANEXO 1

Algunos resultados de refinamiento Rietveld

Refinamiento Rietveld del patrón de difracción de la muestra NPs usando el programa TOPAS



Parámetros estructurales de refinamiento de las muestras NPS y NPsTT

Muestras	Parámetros de red	Parámetros estructurales		
		Posición atómica	Coordenadas	Ocupancia
NPs	8,4025	Fe (8a)	0,125; 0,125; 0,125	1,0
		Fe (16d)	0,5; 0,5; 0,5	1,0
		O (32e)	0,252; 0,252; 0,252	1,0
NPsTT	8,3434	Fe (8a)	0,125; 0,125; 0,125	0,865
		Fe (16d)	0,5; 0,5; 0,5	0,901
		O (32e)	0,48; 0,248; 0,248	1,0

ANEXO 2

Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano

Dirección General de Salud Ambiental Ministerio de Salud

Lima – Perú

2011

TÍTULO IX: REQUISITOS DE CALIDAD DEL AGUA PARA CONSUMO HUMANO

Artículo 62°.- Parámetros inorgánicos y orgánicos

Toda agua destinada para el consumo humano, no deberá exceder los límites máximos permisibles (LMP) para los parámetros inorgánicos y orgánicos señalados en la Anexo III del presente Reglamento.

Artículo 64°.- Parámetros adicionales de control obligatorio (PACO) de comprobarse en los resultados de la caracterización del agua la presencia de los parámetros señalados en los numerales del presente artículo, en los diferentes puntos críticos de control o muestreo del plan de control de calidad (PCC) que exceden los límites máximos permisibles (LMP) establecidos en el presente Reglamento, o a través de la acción de vigilancia y supervisión y de las actividades de la cuenca, se incorporarán éstos como parámetros adicionales de control (PACO) obligatorio a los indicados en el artículo precedente.

1. Parámetros microbiológicos

Bacterias heterotróficas; virus; huevos y larvas de helmintos, quistes y ooquistes de protozoarios patógenos; y organismos de vida libre, como algas, protozoarios, copépodos, rotíferos y nemátodos en todos sus estadios evolutivos.

2. Parámetros organolépticos

Sólidos totales disueltos, amoníaco, cloruros, sulfatos, dureza total, hierro, manganeso, aluminio, cobre, sodio y zinc, conductividad; 3. Parámetros inorgánicos Plomo, arsénico, mercurio, cadmio, cromo total, antimonio, níquel, selenio, bario, fluor y cianuros, nitratos, boro, clorito clorato, molibdbeno y uranio.

4. Parámetros radiactivos

ANEXO III DEL TÍTULO IX:

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE PARÁMETROS
QUÍMICOS INORGÁNICOS

Inorgánico	Unidad de medida	*LMP
Aluminio	mg/L	0,9
Antimonio	mg/L	0,02
Arsénico	mg/L	0,01
Bario	mg/L	0,7
Berilio	mg/L	0,012
Boro	mg/L	2,4
Cadmio	mg/L	0,003
Cobre	mg/L	2
Cromo Total	mg/L	0,05
Hierro	mg/L	0,3
Manganeso	mg/L	0,4
Mercurio	mg/L	0,001
Molibdeno	mg/L	0,07
Níquel	mg/L	0,07
Plomo	mg/L	0,01
Selenio	mg/L	0,04
Uranio	mg/L	0,02
Zinc	mg/L	3

*LMP límite máximo permisible

<http://www.minsa.gob.pe/bvsminsa.asp>
<http://www.minsa.gob.pe/webftp.asp?ruta=normaslegales/2010/DS031-2010-SA.pdf>

ANEXO 3

Participación en eventos nacionales e internacionales

Eventos nacionales e internacionales

- XXIII Simposio Peruano de Física 2014, Cusco “Estudio de magnetita y maghemita y sus propiedades de remoción de arsénico”
- I Latin American Conference on Superconductivity and Magnetism 2016 Lima, Perú “Study of magnetic properties of maghemite nanoparticles prepared in melted salt of KNO_3 ”
- IV Escuela NANOANDES 2014 - Nanotecnología para la Salud y el Ambiente 2014 Mérida, Venezuela “Sub-Micropartículas de Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$): Síntesis, Caracterización y sus Propiedades de Remoción de Arsénico”
- Second Conference on Nanotechnology for Biological and Biomedical Applications (Nano-Bio-Med 2013) Trieste, Italia “Synthesis and Characterization of Maghemite Nanoparticles ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)”

ANEXO 4

Publicación 2018

- **M.E. Mejia-Santillan**, N. Pariona, J. Bravo-C, M. Herrera-Trejo, F. Montejo-Alvaro, A. Zarate, D.L. Perry, A.I. Mtz-Enriquez, Physical and arsenic adsorption properties of maghemite and magnetite sub-microparticles, J. Magn.Magn.Mater. 451 (2018) 594–601

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885317309459>